



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TÍTULO DEL TEMA ESCRITO

Tesis
Desarrollo de fotocátodos para celdas de producción
de combustibles solares

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA:

MIGUEL ÁNGEL LEÓN LUNA



CIUDAD DE MÉXICO

AÑO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Gustavo Tavizón Alvarado

VOCAL: Luis Emilio Orgaz Baque

SECRETARIO: Próspero Acevedo Peña

1er. SUPLENTE: David Turcio Ortega

2° SUPLENTE: Tania Ariadna García Mejía

ASESOR DEL TEMA: Próspero Acevedo Peña

SUSTENTANTE (S): Miguel Ángel León Luna

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento Energías Renovables,
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada-Legaria, IPN,
11500. Ciudad de México, México

Índice

Índice de figuras	i
Índice de tablas	iii
Resumen	1
Capítulo 1	4
Introducción	4
Capítulo 2	9
Marco teórico	9
<i>Propiedades del sulfuro de cobre</i>	9
<i>Fotocatálisis</i>	10
<i>Electrocatalisis</i>	12
<i>Fotoelectroquímica</i>	13
<i>Mecanismos y condiciones de reacción</i>	15
<i>Caracterización Electroquímica y Fotoelectroquímica de materiales</i>	18
Voltamperometría	20
Potencial de circuito abierto (OCP) y fotopotencial	22
Cronoamperometría (Fotocorriente)	23
Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	25
Estimación de la energía de Fermi (E_f) o banda plana	27
Capítulo 3	31
Metodología	31
<i>Síntesis</i>	31
<i>Formación de Cu_xS</i>	35
<i>Formación de TiO_2</i>	36
Caracterización Electroquímica	36
<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)</i>	37
<i>Mott-Schottky</i>	37
<i>Fotoelectroquímica</i>	37
<i>Fotopotencial</i>	38
<i>Voltamperometría lineal on-off</i>	38
<i>Fotocorriente</i>	38
<i>Barrido espectral</i>	38
<i>Pruebas para reducción de agua</i>	39
<i>Pruebas para reducción de CO_2</i>	39
Caracterización espectroscópica, estructural y composicional	39
<i>Espectroscopía UV-vis</i>	39
<i>Difracción de rayos X (XRD)</i>	40
<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	40
<i>Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)</i>	40
Capítulo 4	42
Resultados	42
Electrodeposición de cobre	42
Formación de Cu_xS	48

Películas de Cu_xS modificadas.....	66
<i>Reducción de CO_2</i>	87
Capítulo 5.....	91
Conclusiones.....	91
Estudio de las películas de Cu_xS	91
Estudio de las películas de Cu_xS modificadas.....	91
Bibliografía.....	93

Índice de figuras

figura 1-1.Planteamiento esquemático del funcionamiento de la celda fotoelectroquímica con un fotocátodo de Cu_xS (tipo-p) y el acoplamiento de un semiconductor tipo n (TiO_2) para llevar a cabo la producción de combustibles solares.....	7
figura 2-1.Representación esquemática del mecanismo por el cual se llevan a cabo reacciones de reducción/oxidación en la fotocatalisis.....	11
figura 2-2.Comportamiento típico de electrocatalizador (línea punteada).....	13
figura 2-3.Representación esquemática del funcionamiento de una celda fotoelectroquímica enfatizando la reacción llevada en el fotocátodo.....	14
figura 2-4.Diagrama de Pourbaix de CO_2 y H_2O obtenido a 25 °C. ref. [41].....	17
figura 2-5.Diagrama simplificado del circuito eléctrico en una celda electroquímica. En el centro se encuentra el sistema de estudio.....	19
figura 2-6.Principales comportamientos típicos en estado estacionario de diferentes fenómenos de los materiales, a) Electrodo polarizable, b) Comportamiento de un electrodo capacitivo, c) comportamiento de un electrodo que presenta pseudocapacitivo tomado de ref [46].....	21
figura 2-7. Potenciometría de un semiconductor tipo-p. (Izquierda) cambio del potencial con respecto al tiempo con iluminación interrumpida. (Derecha) Influencia del potencial al iluminar en la respuesta i-V.....	23
figura 2-8.Cronoamperometría con corriente anódica de un semiconductor tipo-p con iluminación interrumpida.....	25
figura 2-9.Diagrama simplificado de la interacción de un semiconductor tipo n con en una disolución con un par redox. a) interface electrodo/disolución antes de entrar en contacto b) interface electrodo/disolución al entrar en contacto. (Arriba).	28
figura 2-10.Diagrama simplificado del fenómeno que ocurre al realizar la medición de Mott-Schottky para un semiconductor tipo-p.	30
figura 2-11.Respuesta del inverso del cuadrado de la capacitancia a diferentes frecuencias en una región de potenciales. para un semiconductor tipo-p.	30
figura 3-1.Esquema de la metodología experimental para llevar a cabo la síntesis de los fotocátodos.....	33
figura 3-2.Programa de perturbación para la electrodeposición pulsada. Donde E_1 corresponde al potencial del pico anódico de cada sistema elegido mediante una voltamperometría cíclica previa, ΔE es la diferencia entre E_1 y el primer borde superior, t_t el tiempo total, Δt_1 el periodo de tiempo anódico y Δt_2 el tiempo del pulso catódico.....	34
figura 3-3.Diagrama De Pourbaix del cobre y azufre. ref [53].....	36
figura 3-4.Esquema del arreglo experimental para las mediciones fotoelectroquímicas con luz interrumpida.....	38
figura 3-5.a) espectro de absorción. b) función Kubelka-Munk aplicada a la absorbancia. Se tomó la región lineal y se extrapoló hasta el eje de las x.....	39
figura 4-1.Voltamperometría cíclica del Cu^{2+} . 100mV/s sobre diferentes sustratos de FTO.....	43

figura 4-2. Respuesta de corriente versus tiempo durante la EDC (izquierda) y EDP (derecha) de cobre.....	44
figura 4-3. Comparación de la tendencia de la carga contra el tiempo de electrodeposición pulsada (izquierda) y (continua)	46
figura 4-4. Microscopía electrónica de barrido de Cu sobre FTO sintetizado por EDC a diferentes acercamientos.....	47
figura 4-5. Microscopía electrónica de barrido de Cu sobre FTO sintetizado por EDP a diferentes acercamientos.....	48
figura 4-6. SEM de las películas de Cu_xS a 180 s de EDC.....	50
figura 4-7. SEM de las películas de Cu_xS a 240 s de EDC.....	51
figura 4-8. Análisis EDS de las películas obtenidas por EDC y EDP.....	52
figura 4-9. XPS de película de Cu_xS por EDC (arriba) y película de Cu_xS por EDP (abajo).	53
figura 4-10. XPS de alta resolución para cobre (a), azufre b) y oxígeno c) de película de las películas de Cu_xS por EDC y EDP	54
figura 4-11. Patrones de rayos X para las películas obtenidas por EDC y EDP. de cobre.	55
figura 4-12. Voltamperometría lineal de las películas obtenidas por EDC y EDP. a 1 V/s con 0.1M de $KClO_4$	56
figura 4-13. Respuesta de fotocorriente en la EDC (izquierda) y EDP (derecha).....	57
figura 4-14. Diagrama de Bode de las películas con mejor desempeño Identificación de la región de capacitancia del espacio carga.....	58
figura 4-15. Mott-schottky. Comportamiento típico de un semiconductor tipo-p cuya pendiente es negativa.....	60
figura 4-16. Identificación de la frecuencia característica.....	61
figura 4-17. Espectro de absorción de las películas sintetizadas por EDC (izquierda) y EDP(derecha).....	62
figura 4-18. Posición energética de las bandas de valencia para los diferentes tiempos de EDC y EDP.....	64
figura 4-19. Barrido de absorbancias a 400 nm de película de Cu_xS a 180 s de EDC (izquierda) y película de Cu_xS a 240 EDP (derecha).....	65
figura 4-20. Cronoamperometría con iluminación interrumpida Cu_xS a diferentes temperaturas de calcinación (izquierda) y Cu_xS con una capa de TiO_2 a 0.1 M (derecha) a diferentes temperaturas de calcinación (derecha).....	67
figura 4-21. Cronopotenciometría con iluminación interrumpida de Cu_xS a diferentes temperaturas de calcinación (izquierda) y Cu_xS con una capa de TiO_2 a 0.1 M a diferentes temperaturas de calcinación (derecha).....	68
figura 4-22. Espectro de absorción promedio de Cu_xS (izquierda) y Cu_xS con una capa de TiO_2 a 0.1 M (derecha) a diferentes temperaturas de calcinación.....	69
figura 4-23. Absorbancia a 400 nm de la superficie de las películas de, Cu_xS y Cu_xS /TiO_2 0.1 M calcinadas a diferentes temperaturas.....	70
figura 4-24. Patrones de difracción de rayos X para las películas de Cu_xS y Cu_xS/TiO_2 a diferentes temperaturas de calcinación.....	72
figura 4-25. Patrones de difracción de rayos X para las películas de Cu_xS/TiO_2 a diferentes temperaturas de calcinación.....	73
figura 4-26. Cronoamperograma a corriente interrumpida de las películas de Cu_xS/TiO_2 a 400°C a diferentes concentraciones del precursor de TiO_2	74

figura 4-27. Diagrama de Bode para las películas de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ a diferentes concentraciones de precursor de isopropóxido de titanio y Cu_xS a 400°C	75
figura 4-28. Espectro de absorción del $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ calcinado a 400°C a diferentes concentraciones.....	76
figura 4-29. Diagrama de bandas en escala absoluta de las películas de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ a 400°C a diferentes concentraciones y se incluye la posición de las bandas de Cu_xS calcinado a 400°C	78
figura 4-30. Cronoamperometría lineal con luz interrumpida a -0.25 V de las películas con mejor desempeño; Cu_xS y $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M a 400°C . 1 M de KClO_4	80
figura 4-31. Voltamperometría lineal con luz interrumpida de las películas con mejor desempeño fotoelectroquímico. 1 M de KClO_4 a 1 mV/s	81
figura 4-32. Diagrama de bandas en escala absoluta de las películas de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ a 400°C a diferentes concentraciones y se incluye la posición de las bandas de Cu_xS calcinado a 400°C	82
figura 4-33. SEM de la película de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M a 400°C	83
figura 4-34. EDS de la película de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M a 400°C	84
figura 4-35. XPS de las películas de Cu_xS y $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M calcinadas a 400°C representativas de cada modificación realizada.	84
figura 4-36. XPS de alta resolución para las especies de Cu , O , S y Ti de las películas de Cu_xS y $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M calcinadas a 400°C	86
figura 4-37. Cronoamperometría de las películas de Cu_xS por EDP sin modificar, Cu_xS y $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M calcinadas a 400°C con CO_2 a -0.25 V	88
figura 4-38. Espectros de IR de las películas de Cu_xS por EDP sin modificar, Cu_xS y $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M calcinadas a 400°C después de electrolizar H_2O (línea punteada) y CO_2 (línea continua)	89
figura 4-39. Ampliación de los espectros de IR de las películas de Cu_xS por EDP sin modificar, Cu_xS y $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M calcinadas a 400°C después de electrolizar H_2O (línea punteada) y CO_2 (línea continua).....	90

Índice de tablas

Tabla 2-1. Potenciales de reducción y calores de combustión de algunos compuestos principales de la reducción de CO_2 y la reducción de hidrógeno. Ref [34, 39] [40]	16
Tabla 4-1. Valores de band gap de las películas de Cu_xS obtenidas por EDC y EDP de cobre	63

Resumen

Debido a la creciente demanda energética, así como el exceso de subproductos provenientes de la quema de combustibles fósiles, es necesario desarrollar tecnologías que permitan el aprovechamiento de energías alternativas, así como su almacenamiento en combustibles limpios. Entre las diferentes tecnologías, aún a nivel de laboratorio, la producción de productos de interés energético (combustibles) en celdas fotoelectroquímicas ha llamado la atención de la comunidad científica a nivel mundial, debido a la viabilidad de aprovechar la luz solar para disminuir la energía (potencial) necesaria para el proceso. Una de las principales limitantes de esta tecnología es el desarrollo de electrodos que: sean estables, absorban luz solar y sean selectivos a la producción de oxígeno, en el caso de fotoánodos, o hidrógeno e hidrocarburos de cadena corta, en el caso de fotocátodos. La mayor parte de los esfuerzos se ha centrado en el desarrollo de fotoánodos, por lo que pocos avances se han logrado en el diseño de fotocátodos eficientes y selectivos para la reacción de interés.

En el presente trabajo se plantean dos metodologías para el desarrollo de fotocátodos a base de Cu_xS (semiconductor tipo-p) para su empleo en celdas fotoelectroquímicas con aplicación en la producción de combustibles solares (reducción de agua y CO_2). Además, se modificaron estas películas recubriéndolas con TiO_2 (semiconductor tipo-n), realizando un acoplamiento p-n, buscando de esta manera mejorar la estabilidad del sulfuro de cobre. Una vez logrado esto, se modificaron diferentes parámetros para optimizar el desempeño de las películas obtenidas.

La síntesis consistió en llevar a cabo una electrodeposición pulsada (EDP) o continua (EDC) de cobre sobre un vidrio conductor de FTO (óxido de estaño dopado con flúor) probando diferentes tiempos; posteriormente, se realizó la sulfuración

(formación de Cu_xS) de las mismas mediante su inmersión en una disolución de polisulfuros. Se compararon las fotocorrientes obtenidas por ambas técnicas y, se eligió la electrodeposición pulsada para la síntesis del sulfuro de cobre sobre el cual se depositaría el dióxido de titanio. Una vez probada su eficacia, se varió la concentración de isopropóxido de titanio, así como la temperatura de calcinación para la formación de TiO_2 y se evaluó su efecto en la respuesta de los materiales.

Los fotocátodos obtenidos se caracterizaron mediante UV-vis para estimar el band-gap usando la función Kubelka-Munk, y se realizó un mapeo de absorbancias sobre la superficie de los electrodos para evaluar la uniformidad de la absorción de luz sobre las películas. Mediante las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y Mott-Schottky, se estimó la posición de la banda de valencia, así como las propiedades electroquímicas del material. Con la información anterior se realizó un diagrama de bandas de algunos de los materiales sintetizados.

La caracterización fotoelectroquímica de los semiconductores sintetizados se llevó a cabo usando una lámpara de Xe a 300 W con luz interrumpida a potencial de circuito abierto (OCP) e impuesto (Cronoamperometría). Con esto se determinaron las propiedades semiconductoras de los fotocátodos, así como el desempeño y la estabilidad de los mismos. Finalmente se realizaron pruebas de reducción de H_2O (producción de H_2) y CO_2 , con los fotocátodos sintetizados más representativos, así como una caracterización estructural y composicional por mediante SEM, XRD y XPS.

Se encontró que el TiO_2 , además de mejorar la estabilidad, favorece el incremento de corriente al iluminar el material. Asimismo, existe una dependencia del desempeño con el tiempo de electrodeposición, la concentración de TiO_2 sobre la superficie y la temperatura de calcinación. Los parámetros óptimos para la síntesis bajo las condiciones en que se probaron fueron: 240 s de electrodeposición pulsada de cobre, 0.1 M de isopropóxido de titanio y 400°C en la temperatura de calcinación de las películas. La caracterización por difracción de rayos X mostró que en todos los materiales sintetizados existe la formación de estructuras cristalinas y poca contribución amorfa.

Las pruebas de reducción fotoelectroquímica de CO_2 mostraron que las corrientes de reducción de este contaminante incrementaron tanto en la oscuridad como con iluminación. Sin embargo, el fotocátodo es envenenado por la adsorción o formación de productos en su superficie y, como consecuencia de ello, se observa una drástica disminución en la fotocorriente a lo largo del tiempo. No obstante, los materiales obtenidos mostraron buena estabilidad y alto desempeño para la reducción de agua

Capítulo 1

Introducción

El sol provee a nuestro planeta con 174 000 TW al año [1] y, de alguna manera se ha aprovechado como fuente de energía desde hace muchos años. Esto, mediante aprovechamiento de los gradientes de temperatura en el aire para mover molinos o turbinas y, más recientemente, en celdas fotovoltaicas. A pesar de ello, la quema de combustibles fósiles obtenidos a partir de la materia orgánica sigue siendo el principal recurso energético. La gran desventaja es que la combustión de estos compuestos genera grandes cantidades de CO₂, el cual es considerado un gas que provoca el efecto invernadero. Para el 2005, se registró que los combustibles fósiles aportaban un 80% de la energía que se utiliza en el mundo, y de todos los sectores que contribuyen a la producción de CO₂ (como la agricultura, procesos industriales o procesos naturales), la quema de combustibles fósiles proporciona un 90% [2]. Aunque el CO₂ es indispensable para el crecimiento de plantas, el exceso en el planeta provoca un desequilibrio en el ecosistema ya que, al no consumirse, éste se almacena en los mares; acidificando el agua y afectando a organismos marinos, o en la atmósfera; en donde afecta la temperatura de la Tierra, ya que este gas es un regulador importante.

La explotación de la energía solar mediante otras vías sigue siendo un reto para las áreas dedicadas a la conversión y almacenamiento de energía [3]. Por todo lo anterior, en la actualidad cada vez más líneas de investigación y sectores tecnológicos se han enfocado a resolver este problema, requiriendo, además, que las nuevas tecnologías sean de bajo costo y evitando un alto impacto ambiental (i.e. sistemas con un ciclo de vida amplio y cuyos deshechos y producción no generen contaminantes).

Como una consecuencia de lo anterior, se ha propuesto el almacenamiento de la energía solar en forma de enlaces químicos en compuestos como hidrocarburos de

cadena corta, alcoholes u olefinas a partir de la reducción del CO_2 , o en H_2 a partir de la reducción del agua. En la actualidad estos son llamados combustibles solares por formarse a partir de la energía solar y tener alto valor energético.

Productos derivados de CO_2 e hidrógeno molecular se han logrado obtener mediante electroquímica y fotocátalisis. Para estos sistemas, se requiere suministrar una energía eléctrica o luminosa, respectivamente, para llevar a cabo las reacciones deseadas. Sin embargo, estos dos sistemas presentan deficiencias, las cuales, mediante la fotoelectroquímica se pretenden compensar y hacer sinergia para formar, con menor energía, los compuestos antes mencionados.

Entre los materiales usados para esta tarea, se han usado semiconductores tipo-p, de los cuales destacan los calcogenuros de cobre. Estos parecen ser la opción más viable para esta aplicación por su disponibilidad, baja toxicidad y, además, muestran propiedades características que son de gran utilidad para aplicaciones de fotocátalisis y electrocátalisis. Más adelante se hablará con más detalle sobre esto, pero el problema general de estos materiales con estas aplicaciones es la alta probabilidad de recombinación de los pares hueco-electrón generados, lo que disminuye el desempeño de la conversión de energía [4]. Otro problema, además, es la fotocorrosión, ya que gran parte de la energía se gasta en la degradación del material. Como resultado de esto la eficiencia de las celdas fotoelectroquímicas y su ciclo de vida se ve disminuido.

La fotocorrosión ocurre típicamente porque el band gap es muy pequeño; como en el caso del sulfuro de cobre, lo que lleva a que, en ausencia de pares redox externos, los portadores de carga degraden al material antes que al solvente en el que está inmerso (normalmente agua).

Para prevenir este fenómeno, se ha propuesto crear capas protectoras en la superficie del Cu_xS usando materiales más estables con band gaps mayores. Los semiconductores tipo-n: ZnS (B.G. 3.5-3.7 eV) y el TiO_2 (B.G. 3.0-3.3 eV) se han usado en trabajos previos para reducción de agua y CO_2 [5] [6] [7], se sabe que estos son fotoactivos y pueden ayudar a disminuir la probabilidad de recombinación. Este último se sabe, desde hace mucho tiempo, que es un compuesto muy estable

y no tóxico. Fujishima en los 70's fue el primero que lo utilizó para la producción de H_2 [8] ya que encontró que la banda de valencia es muy positiva, por lo cual, una vez que el compuesto es iluminado con la energía suficiente, los huecos generados son capaces de oxidar el agua y gracias a esto, acoplado a un sistema adecuado, los electrones pueden ser transportados hacia un electrodo que los transfiera hacia la disolución (cátodo) y así, reducir el agua. Se ha perdido un poco el interés en este compuesto para estas aplicaciones ya que absorbe en la región del UV. Pero en años posteriores se ha empleado como fotocatalizador para la degradación de compuestos orgánicos y, aunque recientemente se ha usado más el ZnS con el objetivo de sustituir al TiO_2 se cree que aún es un material prometedor para aplicaciones de fotocatálisis y electrocatálisis para aplicaciones de producción de combustibles solares [9]. Además, varios trabajos respaldan la viabilidad del TiO_2 para dirigir la reducción de CO_2 a metanol, ácido fórmico, formaldehído y metano en agua. Otros autores lo han usado como película protectora o simplemente modifican su superficie para mejorar la fotocorriente para la producción de hidrógeno [10] [11] [12] [13] [14] o mejorar la transformación de luz en celdas de pigmentos adsorbidos [15]. Se cree que este compuesto aporta densidades de estado en la banda de conducción, así, los electrones fotogenerados pueden viajar hacia la interface y ser transferidos hacia la disolución. Por lo que puede mejorar la movilidad de las cargas negativas, evitando que estas se recombinen, mejorando así la fotocorriente [12].

En resumen, el Cu_xS presenta una buena opción para dispositivos fotoelectroquímicos por su baja resistencia a la transferencia de carga electrodo/disolución, absorción de luz, disponibilidad y baja toxicidad. Sin embargo, como ya se dijo, éste tiende a fotocorroerse, por lo que se pretende evitar su degradación con un recubrimiento de una capa protectora de TiO_2 y se espera, asimismo por las razones antes mencionadas, incrementar la fotocorriente. Además, los métodos de síntesis para el Cu_xS típicamente empleados toman varias horas e implican el uso de disolventes orgánicos, los cuales son tóxicos, por lo que se busca proponer procesos más económicos y amigables con el medio ambiente. Como se mencionará más adelante, las propiedades de este compuesto dependen

de la morfología y estequiometría, y, por lo tanto, del método de síntesis. Por ello, el calcogenuro de cobre se obtuvo en este trabajo mediante dos diferentes condiciones de síntesis; electrodeposición continua (EDC) y electrodeposición pulsada (EDP) de cobre. En las cuales se ha reportado una diferencia en el tamaño de partícula (mayor en la EDC que la EDP) e incluso la formación de estructuras cristalinas para el caso de la EDP [16] [17]. Con ello se pretendió evaluar su impacto en el desempeño fotoelectroquímico.

La representación esquemática del proceso de conversión de luz en una celda fotoelectroquímica con el fotocátodo propuesto se encuentra en la figura 1.1.

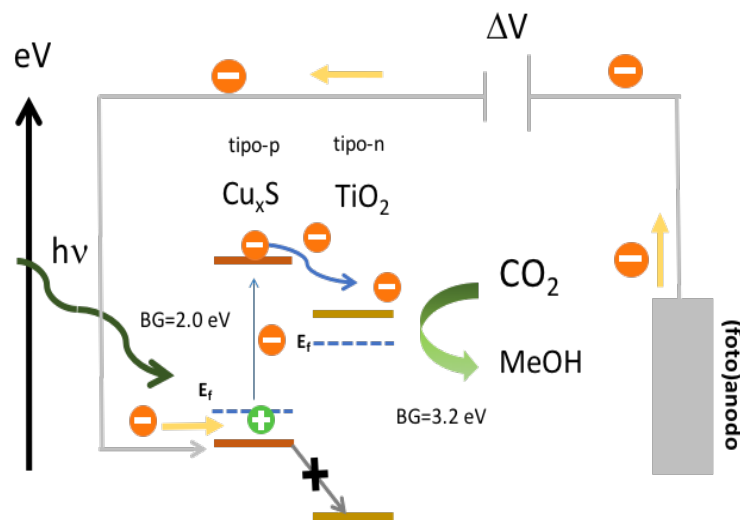


figura 1-1. Planteamiento esquemático del funcionamiento de la celda fotoelectroquímica con un fotocátodo de Cu_xS (tipo-p) y el acoplamiento de un semiconductor tipo n (TiO_2) para llevar a cabo la producción de combustibles solares.

En ésta se observa que, al irradiar el sulfuro de cobre con una radiación $\geq E_g$ (energía del band gap), los electrones son promovidos a la banda de conducción, generando un par electrón-hueco, el cual pasa a los estados energéticos del TiO_2 , facilitando su transporte hacia la disolución. Como el TiO_2 funciona como una “barrera” energética de huecos, la recombinación se ve disminuida. Adicionalmente, de manera general, el potencial impuesto lleva electrones del ánodo (o fotoánodo) hacia el fotocátodo, los cuales compensan la carga del hueco previamente generado. Del lado derecho se lleva encuentra el ánodo; o puede ser un fotoánodo, en el cual se lleva la reacción contraria.

En el siguiente capítulo (II), se presentan, primeramente, las características y algunas propiedades del Cu_xS por las cuales se usó como principal componente de los fotocátodos desarrollados para este trabajo. Posteriormente, una breve descripción de los sistemas foto y electrocatalíticos y sus aplicaciones en celdas solares y producción de combustibles. En seguida, la importancia y complejidad sobre la formación de productos de interés y, por último, se muestra el uso de algunas técnicas electro y fotoelectroquímicas para la caracterización de materiales en donde, además, se describe brevemente en términos energéticos los fenómenos que ocurren en la interface semiconductor/disolución.

En el capítulo III se encuentran los resultados en el orden en el cual se realizaron los experimentos y, finalmente en el capítulo IV, las conclusiones.

Capítulo 2

Marco teórico

Propiedades del sulfuro de cobre

Se sabe que los calcogenuros de cobre son capaces de cambiar sus propiedades ópticas como la absorción; ya sea por el tamaño de partícula [18] o la estequiometría del compuesto (la relación entre el Cu o el S). Esta última propiedad puede hacer que el band gap depende varíe entre 1.1-1.4 eV en el Cu_2S , 1.5 para el $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ y ~2.0 eV en CuS [19] [20]. Este cambio en el band gap se le atribuye a transiciones directas e indirectas. Esto quiere decir que, en el caso de las transiciones directas (mayor cantidad de cobre), el electrón requiere menos energía para llegar a la banda de conducción a comparación de las transiciones indirectas (hay una deficiencia de cobre), las cuales necesitan un cambio en el momentum para llegar a dicha banda. y es menor cuando la transición es directa [21].

Las propiedades eléctricas se deben, como en el caso anterior, principalmente a la composición, pero, sin importar la relación Cu:S, éste tiene propiedades de semiconductor tipo-p debido a vacancias catiónicas (vacancias de Cu) en su estructura. Esto ocasiona una disminución en la densidad de estados, por lo que el nivel de Fermi se aproxima más hacia la banda de valencia. La conductividad eléctrica, principalmente se le atribuye a la distancia del enlace Cu-S y Cu-Cu. La última es considerada la más importante por lo que se le atribuye a esta interacción la buena conductividad del Cu_2S [5].

Estos materiales han sido aplicados en celdas solares incluso antes que las celdas típicas de silicio, en fotocatalisis para degradación de compuestos orgánicos; como pigmentos, [22] y como catalizador o co-catalizador para descomposición de agua y reducción de CO_2 [20] [23] [24] [25] [26].

Ya que, además, tiene baja resistencia a la transferencia de carga [27] [28], se ha utilizado en temas de fotoelectroquímica y energías renovables; como producción

de combustibles solares (como hidrocarburos y generación de H₂), en donde se requiere de materiales que absorban luz en la región del visible, que no sean tóxicos y sean estables en condiciones normales bajo iluminación solar, además de ser buenos conductores. Estas características las cumple el sulfuro de cobre, aunque, como se dijo anteriormente, éste sufre de fotocorrosión.

Para entender mejor las aplicaciones de este material, a continuación, se hablará brevemente sobre los mecanismos por los cuales se lleva a cabo la fotocatalisis y algunas propiedades sobre la electrocatalisis.

Fotocatalisis

En la fotocatalisis se busca que, mediante la absorción de fotones por parte de un material semiconductor llamado fotocatalizador, se generen pares electrón-hueco que, según la energía del electrón o el hueco, llevarán a cabo la reducción u oxidación de las especies que estén en la disolución. Normalmente, estas dos reacciones se llevan a cabo simultáneamente sobre el fotocatalizador. De manera esquemática, el proceso por el cual se realiza la fotocatalisis se muestra en la figura 2.1. En ésta se observa que la radiación ($h\nu$) de igual o mayor magnitud que la energía del band gap (E_g) incide sobre el fotocatalizador lo que provoca que un electrón sea promovido a un nivel energético mayor en el cual podrá moverse libremente a través de la red cristalina del material. A este nivel energético se le conoce como banda de conducción (BC). Una vez que el electrón es promovido, deja en su ausencia una vacancia de materia, pero también de carga. A esta vacancia, a la cual se le nombra como "hueco" (h^+), se le atribuyen propiedades de la materia como lo es la masa, debido a la inercia que tiene al moverse, y también tiene una carga, la cual es positiva. Una vez que el electrón se encuentra en la banda de conducción viaja hacia la interface y, si existe en el medio una especie con orbitales disponibles para aceptarlo, éste se transferirá, provocando su reducción. El hueco generado, en cambio, llevará a cabo una reacción contraria, la cual es la oxidación de alguna especie que pueda donar electrones.

Entre los factores que afectan la eficiencia de estos sistemas son: la superficie catalítica, la absorción de luz y la recombinación del electrón y el hueco generados, siendo la última considerada la más importante ya que se lleva a cabo con mayor rapidez. Esta recombinación conlleva a la pérdida de energía liberando calor o fotones y, por lo tanto, la disminución de la eficiencia de transferencia de carga hacia la disolución. Lo anterior se ha usado en gran parte para la degradación de pigmentos o fármacos, pero como se mencionó al inicio, también para formar compuestos químicos de valor energético, el cual, es el interés de este trabajo.

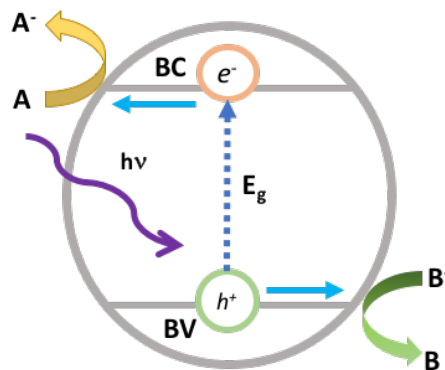


figura 2-1. Representación esquemática del mecanismo por el cual se llevan a cabo reacciones de reducción/oxidación en la fotocatalisis.

El empleo de estos sistemas para la producción de combustibles solares se realizó en un principio con TiO_2 . La energía de los huecos generados es tal que pueden oxidar el agua, y, por lo tanto, la reacción contraria es la reducción de la misma (si es este único componente en el sistema). La desventaja del TiO_2 es que absorbe únicamente en la región del ultravioleta y, de la radiación que emite el sol, se encuentra en menor proporción, por lo que se han buscado alternativas como la adsorción de pigmentos o nanopartículas que absorban en una región más amplia del espectro y así aprovechar mejor la luz del sol. Actualmente se han hecho pruebas para la producción de combustibles solares [29] pero tienen rendimientos por debajo del 10% para la reducción de agua [30] y, en general, se tienen bajas absorciones de luz.

Otros materiales fotocatalíticos que se han usado son semiconductores tipo-p, los cuales por la posición energética de sus bandas de conducción (o la energía de los

electrones excitados), son capaces de llevar a cabo la reducción directa de agua o CO_2 , son: óxidos a base de La, Sr, W, Nb, Ge, Ga, Sn, calcogenuros, selenuros y/o telururos de Co, Cu, Cd, Tc y Pb [31] así como algunos compuestos de coordinación. Sin embargo, el problema sigue siendo el aprovechamiento efectivo de la radiación solar, estabilidad (fotocorrosión), síntesis, y bajos rendimientos, sin mencionar la toxicidad y altos costos. Además, la síntesis de los mismos, en muchas ocasiones, conlleva al uso de disolventes orgánicos o reactivos y residuos tóxicos [22].

Electrocatalisis

Para que una reacción redox ocurra sobre un electrodo mediante la imposición de un potencial externo, la especie de interés primeramente debe adsorberse en la superficie para que pueda llevarse a cabo la transferencia de carga, la cual es, típicamente, el paso rápido de la reacción. Por ello, los electrocatalizadores, los cuales suelen ser electrodos metálicos, semiconductores o compuestos de coordinación, se diseñan con el objetivo de facilitar la adsorción de las especies en solución, y funcionan como un puente en el cual los electrones viajan hacia las especies redox en solución, disminuyendo la energía de activación y/o acelerando la reacción sobre la superficie [32]. Un comportamiento típico de un material que es catalítico se muestra en la figura 2.2. Algunos conceptos se explicarán más adelante a detalle, pero, por el momento se puede observar de manera general a manera de ejemplo, la reducción y la oxidación de agua como barreras catódicas y anódicas, respectivamente. El material sin catalizador (línea continua) requiere un potencial aplicado E_1 para la reacción de evolución de hidrógeno, mientras que la presencia de un electrocatalizador en su superficie (línea punteada) desplaza este potencial hacia uno menor (E_2), en valor absoluto con respecto al potencial de equilibrio (potencial de circuito abierto), disminuyendo la energía necesaria para llevar a cabo la reacción de reducción del agua.

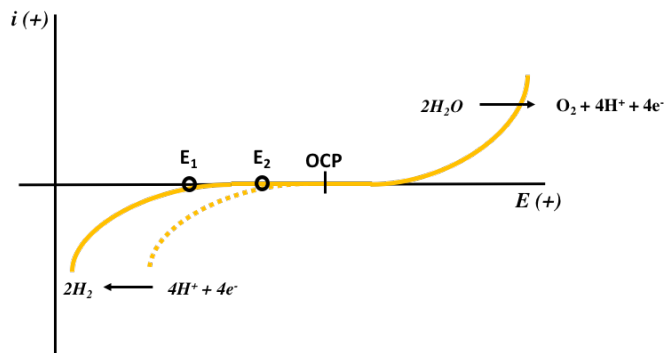


figura 2-2. Comportamiento típico de electrocatalizador (línea punteada)

Sobre los materiales en los que se ha estudiado la generación de productos derivados de CO_2 están algunos metales de transición, los cuales se cree que funcionan porque tienen orbitales vacantes y electrones d disponibles, y con ello se facilita energéticamente la adsorción CO_2 y desorción de los productos formados después de la reducción, pero no todos favorecen la formación de compuestos de valor energético y, como se explicará más adelante, la reducción de CO_2 compite constantemente con la formación de hidrógeno, lo que ocasiona que la energía se gaste en ambas reacciones. Existen metales que únicamente llevan a cabo esta última reacción [33] [34] pero, de cualquier forma, los metales en general son susceptibles a la corrosión. Para sustituirlos, se han implementado también electrodos con base de carbono, ya que éstos tienen buena conductividad y no sufren de corrosión [35] [36].

Posteriormente se verá la razón por la cual se requieren grandes energías para la producción de H_2 y, sobretodo, para la reducción de CO_2 , pero, de cualquier forma, esto conlleva a altos costos de producción en grandes cantidades, lo cual no lo hace viable.

Fotoelectroquímica

Mediante la fotoelectroquímica se busca hacer sinergia entre la fotocatalisis y la electrocatalisis, llevando a cabo la reducción fotoasistida del agua y/o del CO_2 dentro de una celda electroquímica. Esto, en un principio, conlleva a la separación

de las reacciones óxido/reducción que, como se mencionó, se realizan en un solo lugar en el caso de la fotocatálisis.

La separación de estas reacciones, en un principio, facilita el estudio de las mismas y de los materiales por separado, lo cual puede simplificar la búsqueda y/o el desarrollo de materiales selectivos para cada una de las reacciones que tienen lugar en cada electrodo. Por otro lado, los productos de la reacción contraria pueden interferir en la formación de los productos deseados, lo que se puede evitar en la celda electroquímica separando los electrodos, algo que, evidentemente, no es posible en la fotocatálisis.

Por otra parte, una de las principales ventajas de las celdas fotoelectroquímicas, es que la imposición de un pequeño potencial evita la recombinación de los portadores de carga, el cual es de los principales problemas de la fotocatálisis. Así, en el caso de los fotocátodos, un pequeño sobrepotencial ayudará a transportar los huecos fotogenerados hacia el sustrato conductor, en donde son compensados en carga. Además, la imposición de este sobrepotencial evita que los electrones vuelvan a su estado inicial y se favorece su transporte hacia la disolución, como se muestra esquemáticamente en la figura 2.3.

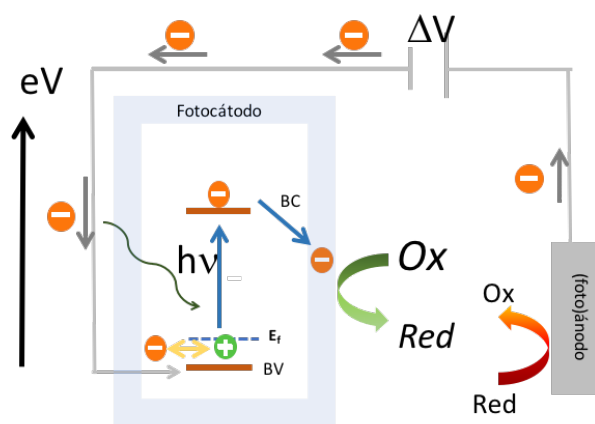


figura 2-3. Representación esquemática del funcionamiento de una celda fotoelectroquímica enfatizando la reacción llevada en el fotocátodo.

En esta imagen se enfatiza la función del fotocátodo, ya que es el principal interés de este trabajo. El fotocátodo, el cual es un semiconductor tipo-p, al ser iluminado promueve un electrón hacia la banda de conducción, se transportará hacia la

interface y éste, al tener una energía mayor que la energía del potencial redox de la especie en disolución será transferido [37], provocando su reducción. Como ya se explicó, la carga positiva dejada por el electrón promovido es compensada por otro electrón proveniente de la reacción contraria mediante la imposición del potencial. Esta reacción contraria se lleva a cabo en el ánodo o fotoánodo, según el diseño de la celda.

En resumen, la fotoelectroquímica es una opción para compensar las deficiencias de los métodos antes mencionados (fotocatálisis y electrocatálisis) para la producción de combustibles solares mediante el uso de energía solar y la imposición de un potencial. Por lo tanto, es necesario contar con materiales que absorban luz y que, además, sean catalíticos y selectivos hacia las reacciones de interés.

Mecanismos y condiciones de reacción

A pesar de que el hidrógeno molecular es de gran interés como fuente de energía, la obtención de hidrocarburos o alcoholes alifáticos han ganado más relevancia ya que estos, además de tener un alto calor de combustión; como se muestran algunos ejemplos en la tabla 2.1, su almacenamiento requiere de menor cuidado. Sin embargo, una gran desventaja es que la formación de los diferentes derivados que produce la reducción de CO_2 depende, entre muchos factores, del pH, el disolvente, disponibilidad de agua y la superficie del electrodo ya que, cada uno se forma mediante uno o varios mecanismos diferentes [38], los cuales se verán afectados termodinámicamente por la estabilidad de los intermediarios, o cinéticamente por la velocidad de la reacción. Además de la disponibilidad del sustrato que exista en la disolución o adsorbido en la superficie del material en donde se da la transferencia de carga.

Reacción	Potencial termodinámico (V vs SHE) pH=7	Calor de combustión compuesto formado (kJ/mol)
$2\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 12\text{OH}^-$	-0.25 V (-4.30 eV)	1569.5
$\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 8\text{OH}^-$	-0.34 V (-4.21 eV)	895.8
$2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} + 12\text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 12\text{OH}^-$	-0.33 V (-4.22 eV)	1418.2
$\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.41 V (-4.14 eV)	285.8

Tabla 2-1. Potenciales de reducción y calores de combustión de algunos compuestos principales de la reducción de CO_2 y la reducción de hidrógeno. Ref [34, 39] [40]

Vale la pena recalcar que no todos los materiales llevan a la formación de productos agregados, ya sea en aplicaciones de energía o como materia prima en procesos industriales (e.g. metanol, metano, etileno, entre otros) provenientes de la reducción de CO_2 y, a pesar de que se han hecho muchos estudios sobre los mecanismos para la formación de estos compuestos, éste no se tiene con certeza. Además, típicamente se tienen mezclas de, hasta más de cinco compuestos en proporciones diferentes. Por lo tanto, es de gran importancia tener en cuenta en el diseño de materiales que estos deben ser selectivos o al menos producir en mayor proporción algún hidrocarburo útil en cuestiones energéticas.

Normalmente, los metales que catalizan la formación de H_2 tienen como producto principal el CO , mientras que los que tienen un alto sobrepotencial dirigen la reacción hacia HCOO^- de forma selectiva [41]. La formación de este último compuesto es de gran importancia ya que se cree que es un paso determinante para la formación de metanol (CH_3OH) en agua. Entre los metales, el único que lleva a la formación de otros productos con viabilidad de incorporar en un ciclo energético (hidrocarburos de cadena corta) es el Cu , por lo que compuestos de este metal (óxidos, sulfuros y aleaciones) han sido extensamente utilizados para esta reacción como ya se ha mencionado.

Termodinámicamente, como se puede observar el diagrama De Pourbaix de la figura 2.4, la reducción de CO_2 a HCOO^- , se lleva a cabo a potenciales más negativos que la producción de hidrógeno molecular en un intervalo de pH entre 0 y 7, por lo que en medio acuoso es difícil obtener algún combustible además del H_2 debido a que el agua funciona como barrera catódica, la cual tiene un potencial de 0 V a pH = 0 vs SHE (-4.6 eV). En una región de pH de entre 8 y 10, los potenciales son muy cercanos, lo que implica que la energía se consume en dos reacciones; la reducción de agua y la transformación de CO_2 .

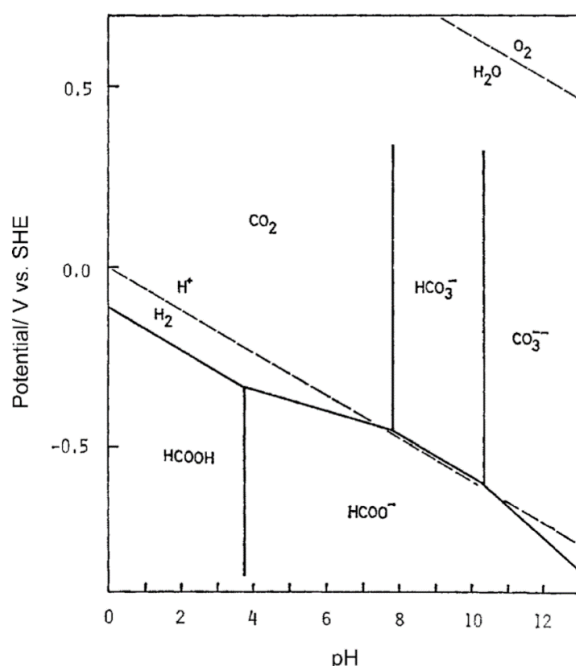
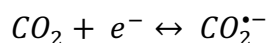


figura 2-4. Diagrama de Pourbaix de CO_2 y H_2O obtenido a 25 °C. ref. [41]

Con base en experimentos electroquímicos en donde se observa la transferencia de un sólo electrón en el primer paso de la reducción de CO_2 , ya sea en agua o en otros disolventes, muchos investigadores están de acuerdo que éste, en cualquier condición de operación, es la formación de un anión radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$ a un potencial de -1.85 V vs SHE (-2.75 eV) [42] [43] [44] [34], como se muestra en la siguiente reacción:



Un estudio teórico hecho en 1973 por Pekansky mediante un cálculo ab initio, propone la energía y la geometría óptima de este radical que, además, ya se ha corroborado experimentalmente. Los valores obtenidos en el estudio fueron un ángulo de 135.3° entre O-C-O con una distancia de 1.24 \AA C-O, así como una afinidad electrónica de -0.36 eV [45].

Esto dio pauta a algunas teorías y estudios sobre la orientación de este intermediario sobre los electrodos metálicos y su dependencia con los compuestos formados, además, se piensa también que, de acuerdo al tiempo de vida del anión radical, se formará ácido oxálico, CO, acetato o hasta metanol, olefinas, entre otros. De cualquier forma, simplemente con la energía para la formación de este primer intermediario se puede ver que la producción de alguno de estos compuestos es muy compleja y costosa energéticamente para llevarse a cabo a gran escala. Es por esto que se buscan materiales que disminuyan la energía de reducción de ambos compuestos y dirijan la reacción [3].

Caracterización Electroquímica y Foelectroquímica de materiales

Como se sabe, en las reacciones redox se lleva a cabo una oxidación y una reducción entre dos especies que interactúan entre ellas e intercambian electrones, por lo tanto, existe una especie que lo dona y otra que lo recibe. En una celda electroquímica ambas reacciones (la reacción de reducción y de oxidación) ocurren en espacios diferentes del sistema. Se le llama cátodo y ánodo a los materiales en donde se realizan la reducción y oxidación, respectivamente. Separando las reacciones se pueden estudiar diversos fenómenos que tienen que ver con el electrolito, algún analito de interés y/o los electrodos con los que se esté trabajando. Algunos experimentos electroquímicos para la caracterización de materiales se efectúan en una celda de tres electrodos, los cuales forman un circuito eléctrico en donde se estudian las propiedades de uno de los electrodos o de algún componente de la disolución.

El arreglo de tres electrodos consiste en un electrodo de referencia, contraelectrodo (o electrodo auxiliar) y un electrodo de trabajo. El electrodo de referencia tiene la

característica de tener una composición constante, tener un potencial conocido y ser estable bajo las condiciones del experimento a realizar. Con este se monitorea el potencial sobre el electrodo de trabajo, cuya respuesta puede deberse mayormente al medio o a un cambio en el material. La función del contraelectrodo es llevar a cabo una reacción contraria a la del electrodo de trabajo. Es decir, si se hace pasar una corriente catódica al electrodo de trabajo para ocasionar una reducción, la oxidación ocurrirá en el contraelectrodo, o viceversa. Este electrodo necesariamente debe ser conductor y estable bajo las condiciones de operación. La respuesta de corriente se registra entre el electrodo de trabajo y el auxiliar. En la figura 2.5 se muestra el circuito típico de una celda electroquímica con los tres electrodos antes mencionados.

Todos los electrodos se encuentran sumergidos en un disolvente, el cual contiene alguna especie iónica fuertemente disociada en una concentración alta en comparación del analito (si es el caso) para conducir la carga y cerrar el circuito.

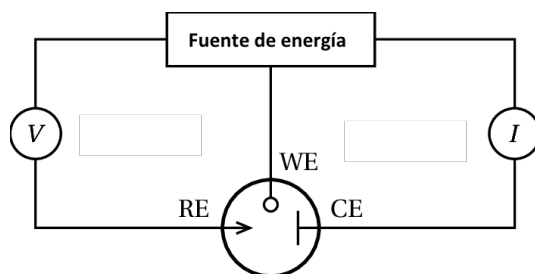


figura 2-5. Diagrama simplificado del circuito eléctrico en una celda electroquímica. En el centro se encuentra el sistema de estudio.

Mediante la electroquímica se busca determinar las propiedades del electrodo de interés y su interacción con el medio, así como el estudio de la formación de los productos de reducción. En el caso de este proyecto es el cátodo el que se busca caracterizar, por lo que éste es conectado como electrodo de trabajo.

A través de diversas perturbaciones de potencial o corriente en el tiempo, se obtienen respuestas atribuidas a diversos fenómenos como transporte de carga a través del sólido, propiedades semiconductoras, electrocatalíticas, etc.

Voltamperometría

Esta técnica consiste en la variación de un potencial a través del tiempo; ya sea lineal, cíclico o pulsado, con esto se lleva al sistema fuera del equilibrio y como respuesta se obtiene una corriente. Esta es la suma de las contribuciones de las corrientes capacitivas, faradáticas y residuales como se muestra en la siguiente ecuación:

$$i_t = i_c + i_f + i_r$$

Un electrodo exhibe un comportamiento como el de la figura 2.7a en régimen de difusión pura (sin agitación) al imponerse un potencial. Se puede ver que, a lo largo de un intervalo de potenciales, no se observa un incremento en la corriente. Hasta ese momento el electrodo está únicamente siendo polarizado. En el punto en el que la corriente es negativa o positiva, se está llevando a cabo una reducción o una oxidación, respectivamente. Cuando cualquiera de las dos corrientes comienza a incrementar exponencialmente, se ha llegado a una barrera de potencial debido a que una especie se encuentra en gran concentración en la disolución; ya sea el electrolito, algún analito, o el disolvente; como es el caso del ejemplo de la figura 2.6 a.

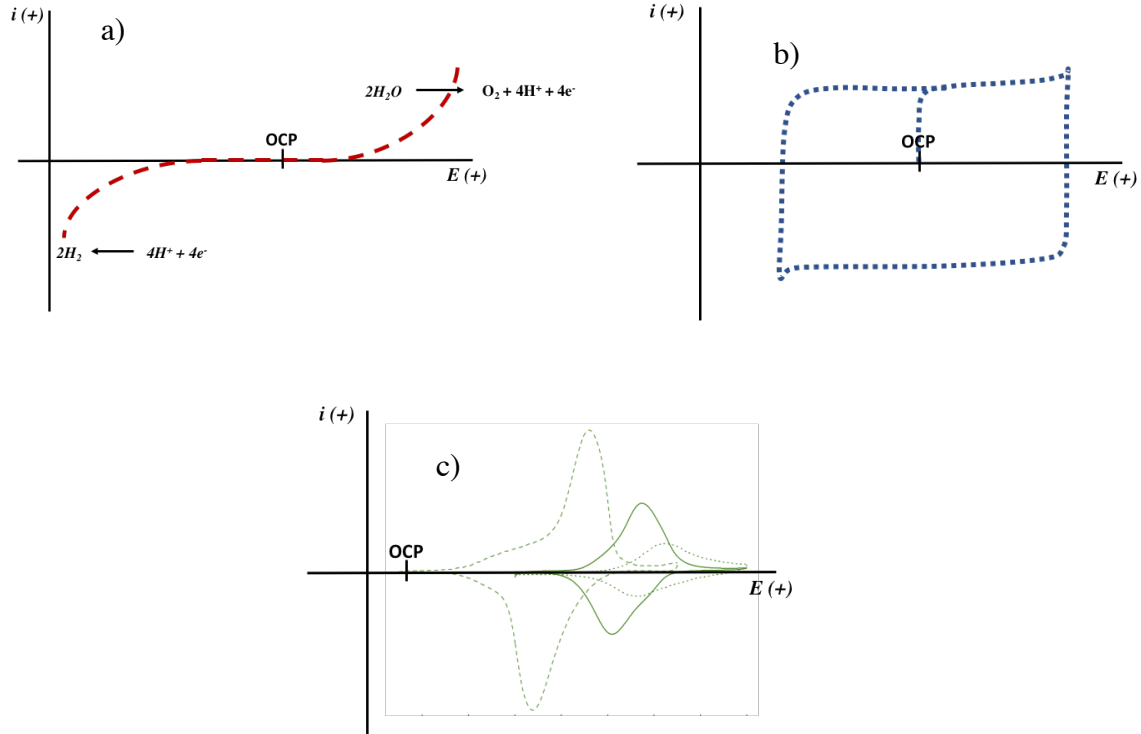


figura 2-6. Principales comportamientos típicos en estado estacionario de diferentes fenómenos de los materiales, a) Electrodo polarizable, b) Comportamiento de un electrodo capacitivo, c) comportamiento de un electrodo que presenta pseudocapacitivo tomado de ref [46]

Con esta técnica, además, se puede conocer si el material es catalítico hacia alguna reacción como se discutió en la sección de electrocatálisis y se observó en la figura 2.2. Otro fenómeno que típicamente se estudia con esta técnica es la capacitancia de un material. Un ejemplo de ello es el cargado de la doble capa debida a la acumulación de carga entre los electrodos y el electrolito al momento de imponer un potencial, formando un capacitor. En el ejemplo de la figura 2.6b se muestra este comportamiento de manera ideal. En éste, la corriente es constante ya que la capacitancia no depende del potencial impuesto y únicamente invierte su valor al cambiar la polaridad. Como último ejemplo, en la figura 2.6c se tiene la respuesta típica de diferentes materiales pseudocapacitivos. Estos se caracterizan por tener acumulación de carga; por lo que se obtienen áreas muy grandes y, además, se está llevando a cabo una reacción redox dentro del sólido, la cual se observa por los respectivos picos característicos debido a la reducción y la oxidación.

En materiales semiconductores, al iluminar el material con una luz con la energía $\geq E_g$ se observa una señal de corriente igual a la inicial, pero de mayor magnitud. A la

diferencia de corriente con iluminación y sin ella, se le conoce como fotocorriente. Si este material es, además, fotocatalítico, el potencial en que comienza a generarse corriente bajo iluminación se desplazará a un valor menor respecto al necesario en la oscuridad. Algo similar al ejemplo de la figura 2.2.

Potencial de circuito abierto (OCP) y fotopotencial

Al poner en contacto un electrodo con un electrolito en disolución acuosa sin ninguna perturbación, las especies cargadas en el electrodo y la disolución se reacomodarán para igualar la energía de fermi de un metal o un semiconductor y el potencial redox de la disolución, llegando a un equilibrio termodinámico. Se hablará más adelante a detalle para el caso específico de los semiconductores, pero, en resumen, el potencial medido entre el electrodo de referencia y el de trabajo será un valor de energía del sistema en estado estacionario (sin ninguna perturbación de potencial). Este valor es conocido como potencial de circuito abierto (OCP).

Al iluminar un semiconductor, se promueven electrones a su banda de conducción y con esto se tiene una nueva distribución de cargas (un nuevo equilibrio) sobre la superficie, lo que genera un gradiente de potencial entre el seno del material y la superficie, a esta zona se le conoce como región espacio-carga. Como consecuencia de esto, los electrones; en el caso de un semiconductor tipo-p, son llevados hasta la superficie, ocasionando que los huecos generados se acumulen en el seno del electrodo, por lo cual observa un aumento en el potencial medido; es decir, una disminución en la energía (fig. 2.7 izquierda). En el caso de los semiconductores tipo n, los electrones son los que se acumulan en electrodo, mientras que los huecos se mueven hasta la superficie, ocasionando una disminución en el potencial registrado, o aumento de energía.

Con estas mediciones se puede saber si un semiconductor es tipo p o n, de acuerdo al cambio en el potencial de equilibrio cuando se ilumina. Además, es posible caracterizar la estabilidad y la rapidez con la que interacciona con la luz mediante el tiempo de respuesta y lo que tarda en volver al potencial inicial en la oscuridad.

Si este último no regresa, indica, por lo tanto, que el material ha sufrido cambios irreversibles, por lo cual no es estable.

En la figura 2.7 (derecha) se observa el cambio en el OCP al iluminar en la respuesta i-V para el ejemplo de la reducción/oxidación del agua.

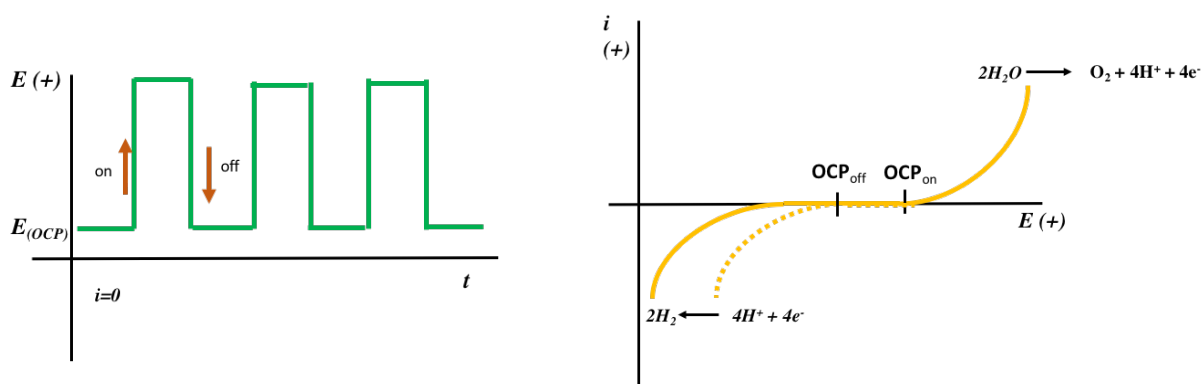


figura 2-7. Potenciometría de un semiconductor tipo-p. (Izquierda) cambio del potencial con respecto al tiempo con iluminación interrumpida. (Derecha) Influencia del potencial al iluminar en la respuesta i-V

Cronoamperometría (Fotocorriente)

Este estudio típicamente se realiza después de haber identificado de manera aproximada los potenciales a los cuales ocurren fenómenos faradáicos (reducciones u oxidaciones) o no faradáicos mediante una voltamperometría ya que en estas pruebas se impone un potencial. Éste se mantiene constante durante un tiempo determinado y se registra la corriente en la oscuridad y al momento de iluminar el material. Según el comportamiento de ésta, se puede discernir entre fenómenos atribuidos a la descarga de la capacitancia doble capa eléctrica entre el electrodo y la disolución (corriente capacitiva) y la que lleva a cabo transformaciones químicas (corriente faradáica). Por la ley de Faraday, que establece que la cantidad de materia (m) es proporcional a la carga (q), la cual puede determinarse indirectamente por la corriente obtenida (I) y el tiempo (t) [47]. Es decir:

$$m \propto q$$

pero:

$$q = It$$

por lo que,

$$m \propto It$$

por tanto;

$$m = cIt$$

en donde c es una constante de proporcionalidad que toma en cuenta la masa molar y el número de electrones intercambiados en la reacción. Tomando m como la cantidad de materia en mol,

$$c = \left(\frac{1}{F \cdot n_e} \right)$$

Con esto se puede tener una estimación de la cantidad producida de los compuestos de interés. La corriente generada también es proporcional al flujo de fotones, y, por lo tanto, a la intensidad de luz con que se irradia, por lo que esta se mantiene constante durante el experimento y el cambio que se observa es debido a los electrones fotoexcitados que se encuentran en la banda de conducción (en el caso de un semiconductor tipo p) que llegan hasta la superficie del electrodo. El resto de los electrones sufren la recombinación con los huecos generados u otros fenómenos que no tienen que ver con la transferencia de carga. Los materiales, por lo tanto, son diseñados para que tengan una cinética de transferencia rápida hacia la superficie así puedan reducir a la especie redox. Esto se ve reflejado, por lo tanto, en la fotocorriente. Al seguir la corriente con respecto al tiempo, en presencia de iluminación, es posible evaluar de forma cualitativa la estabilidad de los electrodos. Un ejemplo para el caso de la reducción sobre un semiconductor tipo-p, en presencia y ausencia de iluminación, se muestra en la figura 2.8.

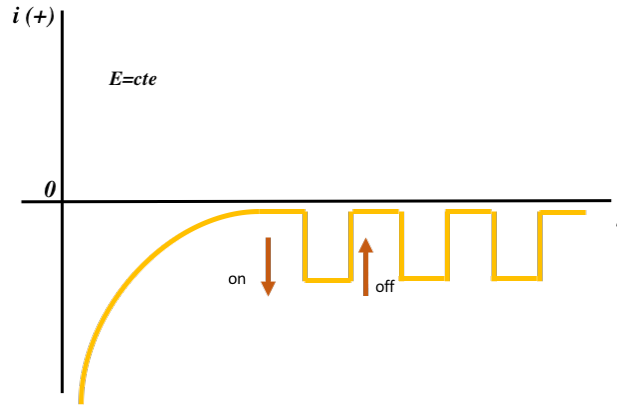


figura 2-8. Cronoamperometría con corriente anódica de un semiconductor tipo-p con iluminación interrumpida.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La materia presenta diversos fenómenos cuando se perturba a diferentes frecuencias, tales como modos vibracionales cuando se irradia luz infrarroja, transiciones electrónicas en la región del visible o fenómenos de ionización con rayos X. Con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica se perturba con una señal alternada de potencial muy pequeño para evitar sacar al sistema del estado estacionario.

Con esta técnica se pueden identificar y estudiar fenómenos que son atribuidos principalmente a procesos que ocurren en el electrodo o en la interface electrodo/electrolito a diferentes frecuencias. Mediante una perturbación sinusoidal de potencial:

$$E = E_0 \text{ sen } (\omega t)$$

se obtiene una respuesta de corriente con la misma forma, pero con un desplazamiento (ϕ):

$$i = i_0 \text{ sen } (\omega t + \phi)$$

En donde ω es la frecuencia angular; es decir $\omega = 2\pi f$, E_0 , i_0 , la magnitud del potencial y la frecuencia, respectivamente, ϕ el ángulo de desplazamiento y t el tiempo.

Por la ley de Ohm se tiene que:

$$E = R I$$

Con lo cual, considerando que la perturbación es sinusoidal, se tiene que:

$$R = \frac{E(\omega)}{i(\omega)}$$

La resistencia se puede interpretar como un impedimento que tienen los electrones para moverse en una sustancia, considerando un circuito RC formado entre el electrodo de trabajo y la disolución, y, ya que la perturbación es sinusoidal, además existe otra caída de potencial atribuido a la capacitancia (X_c) por lo que el potencial total es la suma de las caídas de potencial atribuidas a diferentes partes del circuito eléctrico, es decir:

$$E(\omega) = E(\omega)_R + E(\omega)_C = E(\omega)(R - X_c) = E Z$$

Por lo tanto,

$$Z(\omega) = R - X_c = \frac{E(\omega)}{i(\omega)}$$

La variable Z es llamada “impedancia” y como se observa, tiene todas las contribuciones de las caídas de potencial. Nótese que ésta depende de la frecuencia con que se perturbe el sistema.

Los resultados obtenidos con esta técnica típicamente se representan en dos principales diagramas. La primera se le conoce como “Nyquist”, en donde se grafican las contribuciones de caída de potencial R y X_c . Siendo R la variable independiente y X_c dependiente. Esta última se convierte en un número imaginario multiplicando por $j = \sqrt{-1}$. Por lo que:

$$Z(\omega) = R - j X_c = Z' + Z''$$

Siendo Z' y Z'' la componente real e imaginaria de la impedancia. Cada punto en esta gráfica representará la contribución real e imaginaria a una frecuencia de perturbación.

La segunda es llamada “Bode” en donde en la abscisa se representa la frecuencia en escala logarítmica y en la ordenada comúnmente el ángulo de fase, que es ángulo del vector impedancia formado entre z'' y z' y representa el desfase entre la

señal sinusoidal de corriente obtenida debido a la perturbación sinusoidal del potencial, o el módulo del vector asociado a estos dos parámetros, es decir:

$$|Z| = Z' + Z'' = (Z', Z'')$$

Vale la pena recordar que la espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica en estado estacionario por lo que antes de realizar esta medición siempre se debe estabilizar la interface electrodo/disolución. Además, la perturbación de potencial que se emplea para la medición debe ser tal que no saque al sistema del estado estacionario, normalmente se emplea 10 mV.

La respuesta de los sistemas electroquímicos electrodo/electrolito puede asociarse a la respuesta de circuitos eléctricos, por lo que el sistema electroquímico puede verse como una combinación de diferentes componentes eléctricos. Las respuestas obtenidas por esta técnica se pueden simular empleando circuitos eléctricos equivalentes y así determinar valores de resistencia, capacitancia, inductancia, etc., atribuidas a las diferentes partes del sistema o procesos que ocurren en la interface electrodo/electrolito.

Estimación de la energía de Fermi (E_f) o banda plana

Para comprender los métodos de caracterización en semiconductores, se requiere entender ciertos fenómenos de los semiconductores que ocurren en la interface, ya que es ahí en donde se llevan a cabo los procesos que se estudian. En la figura 2.9 se muestra una representación esquemática de los fenómenos que ocurren al entrar en contacto un semiconductor con una disolución para semiconductores tipo n y p, respectivamente.

Como se sabe, los sólidos tienen una distribución de estados energéticos en donde es más probable encontrar a sus electrones. El nivel energético de mayor energía en donde la probabilidad de encontrar un electrón es de 0.5 se le llama nivel de Fermi (E_f). El cual, para el caso de los semiconductores tipo-n (fig. 2.9 arriba) se encuentra más cercano a la banda de conducción (E_{CB}) y, para el caso de los semiconductores tipo p (fig. 2.9 abajo), se encuentra más cercano a la banda de

valencia (E_{VB}). En este modelo, se considera que la densidad de estados es constante en toda la red cristalina del material, desde el seno del electrodo hasta su superficie.

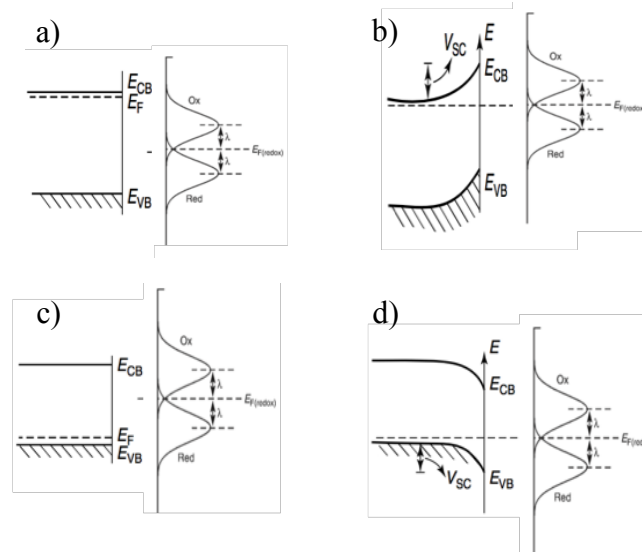


figura 2-9. (Arriba) Diagrama simplificado de la interacción de un semiconductor tipo n con en una disolución con un par redox. a) interface electrodo/disolución antes de entrar en contacto b) interface electrodo/disolución al entrar en contacto.

(Abajo) Diagrama simplificado de la interacción de un semiconductor tipo p con en una disolución con un par redox. c) interface electrodo/disolución antes de entrar en contacto d) interface electrodo/disolución al entrar en contacto. Tomado y adaptado de ref [48]

Por otro lado, cuando existe un par redox en una disolución, éste tiene sus especies en equilibrio cuando no se impone un potencial y sus niveles de energía dependen los estados ocupados o desocupados de electrones que se tenga, es decir, de la cantidad de oxidante y reductor, respectivamente, lo cual se puede representar como una distribución gaussiana. Se considera entonces, que el potencial redox de una especie es equivalente a la energía de Fermi de un sólido ($E_{F(\text{redox})}$).

Cuando entran en contacto, los sistemas igualan sus niveles de energía ($E_F = E_{\text{redox}}$), es decir, llegan a un equilibrio. Para que esto ocurra, existe un reacomodo de cargas. En los semiconductores tipo n, al tener estados de mayor energía que el par redox de la disolución, tiende donar electrones de la superficie hacia el par redox. Para el caso de los semiconductores tipo p, ocurre lo contrario, es decir, la especie redox de la disolución dona electrones. Esto ocasiona que las energías de las bandas de valencia y de conducción cambien [49]. En los semiconductores tipo n,

las bandas toman valores mayores con lo cual se dice que se doblan en la superficie, y, en los tipo-p, ocurre un doblamiento hacia abajo o disminuye su energía. Por lo tanto, en ambos casos se tiene una redistribución de carga en la interface. Como consecuencia de ello, se crea una diferencia de energías entre la superficie y el seno del electrodo. A esta región se le conoce como espacio carga (V_{sc}) y su comportamiento es similar al de un capacitor (no se están considerando modificaciones en la capacitancia de la doble capa en este modelo).

En las mediciones de Mott-Schottky se realiza una medición de impedancia a diferentes frecuencias en periodo lineal de potenciales, en las que se observa en gran parte la respuesta de la región espacio carga. Lo que se busca es modificar, mediante la imposición de un potencial, la distribución de cargas dentro del semiconductor (zona de espacio carga) y con ello su capacitancia, hasta el límite en el que ésta se hace cero y el desdoblamiento de la banda es nulo (fig. 10). Es en este punto en el que se estima que se encuentra el nivel de Fermi o potencial de banda plana [50], el cual se considera como la energía de la banda de valencia o de conducción para los semiconductores tipo p o tipo n, respectivamente. Al graficar el inverso del cuadrado de la capacitancia con respecto al potencial, se obtiene una región lineal, la cual se iguala a cero y el potencial que se obtiene es igual a la energía de Fermi o banda plana, como se observa en la ecuación de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right)$$

Para un semiconductor tipo-p, el experimento se realiza hacia potenciales positivos, con lo que se busca disminuir la energía Fermi, y, como se mencionó antes, la capacitancia empieza a ser mayor por la distancia de las interfaces (fig. 11), por lo que el inverso del cuadrado de este valor tenderá a valores menores. Con esto se obtiene una serie de valores que ajustan a una línea con pendiente negativa como se muestra en la figura 2.11

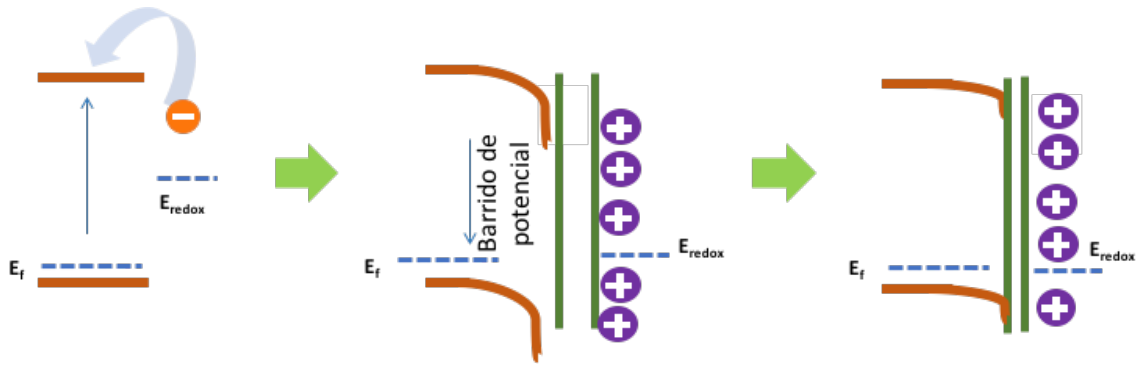


figura 2-10. Diagrama simplificado del fenómeno que ocurre al realizar la medición de Mott-Schottky para un semiconductor tipo-p.

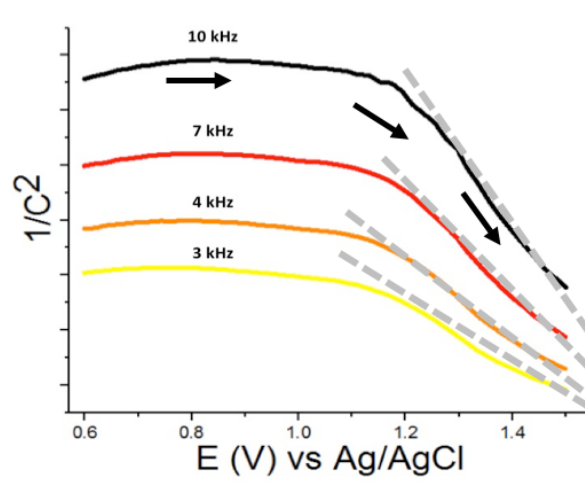


figura 2-11. Respuesta del inverso del cuadrado de la capacitancia a diferentes frecuencias en una región de potenciales. para un semiconductor tipo-p.

Capítulo 3

Metodología

Síntesis

Como se indicó en un inicio, las propiedades ópticas y eléctricas de los sulfuros de cobre dependen ampliamente de los parámetros de crecimiento, espesor, concentración y composición. Se han reportado diversas síntesis con las cuales se obtienen sulfuro de cobre con diferentes morfologías, tales como nanowires, nanospheres, nanoflowers, nanotubos, etc [22] [16] [17]. Cada una de éstas tiene características específicas que pueden ayudar a mejorar la eficiencia de conversión de energía. Por tanto, el método de síntesis es un factor esencial ya que la formación de estas estructuras depende ampliamente de la técnica usada, así como del sustrato del que se disponga, ya que se puede favorecer la formación de estructuras cristalinas que mejor el transporte de electrones a través de la película, así como modificar el valor de su band gap y, la posición de las bandas de valencia y de conducción. En consecuencia, se ve afectado en el desempeño de la celda fotoelectroquímica. Por esto, el sulfuro de cobre se obtuvo en este trabajo mediante bajo dos condiciones distintas de síntesis; electrodeposición continua (EDC) y electrodeposición pulsada (EDP). En las cuales se ha reportado una diferencia en el tamaño de partícula (mayor en la EDC que la EDP) e incluso la formación de estructuras cristalinas para el caso de la EDP [16] [17]. Con ello se pretendió evaluar su impacto en el desempeño fotoelectroquímico.

Mediante la electrodeposición se pueden obtener estructuras definidas en un menor tiempo, además de que se tiene un mejor control sobre el crecimiento de las películas. Se sabe que la electrodeposición pulsada puede formar nanoalambres de cobre EDP en un medio de tiourea por un mecanismo muy complejo en el cual se

redisuelve la superficie electrodepositada y se deposita nuevamente, formando capas más uniformes EDP [17] además de encontrarse estructuras cristalinas como la Covellita y la Djurita. La electrodeposición continua es más común que forme estructuras de nanoflowers bien definidas en la superficie [17] pero no presenta estructuras cristalinas. Para el presente trabajo se realizaron ambas técnicas bajo las mismas condiciones, cambiando únicamente la perturbación de potencial empleado. En la figura 3.1 se muestra un esquema general de la síntesis empleada para la obtención de los fotocátodos. La formación de la película de Cu_xS sobre un vidrio conductor de FTO se realizó en dos etapas: primero, mediante las dos técnicas de electrodeposición se obtuvo una película de Cu; posteriormente, estas películas se sulfuraron mediante inmersión en una disolución 1 M de polisulfuros durante 1 h. Para la electrodeposición de cobre, se empleó como electrodo de trabajo vidrio recubierto con FTO (óxido de estaño dopado con flúor), como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl 0.1M KCl y un alambre de cobre como contraelectrodo. Este último con el objetivo de mantener la concentración de cobre constante. Basado en otras síntesis por electrodeposición de cobre [17] [5], como electrolito soporte se utilizó 1 M de Na_2SO_4 y 0.5 M de H_3BO_4 y como fuente de cobre se utilizó CuSO_4 5mM como se sugiere en otros experimentos.

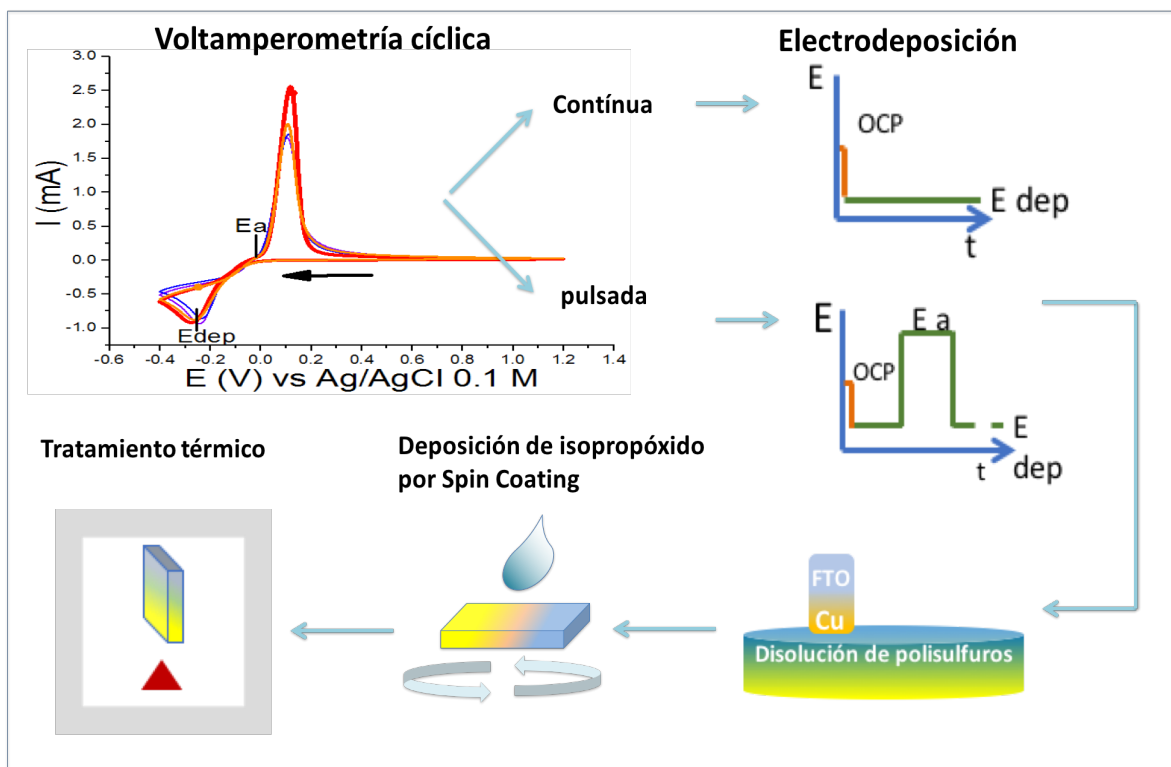


figura 3-1_ Esquema de la metodología experimental para llevar a cabo la síntesis de los fotocátodos.

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 mL. Las soluciones de trabajo se prepararon utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. Cada prueba se realizó bajo atmósfera de Argón en agua desgasificada a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Para la limpieza de los vidrios recubiertos con FTO, estos se sumergieron secuencialmente durante 15 min en: acetona, etanol, agua desionizada, y 0.1 M HCl. Esta etapa se realizó en un baño sónico antes de cada electrodeposición.

Se realizó un voltamperograma inicial para determinar el dominio de electroactividad usando únicamente $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ y H_3BO_4 y, posteriormente, se le agregó sulfato de cobre (CuSO_4) al electrolito soporte para detectar la posición de los picos anódicos y catódicos correspondientes al cobre. Antes de cada electrodeposición se determinaron las posiciones de los picos anódicos específicos de cada electrodo de FTO y se tomaron los valores de los máximos de los potenciales de los picos para llevar a cabo la electrodeposición. Lo último se realizó siempre previo a cada

electrodeposición y, con la finalidad de garantizar que la superficie del FTO hubiera debidamente limpia, se llevó hasta potenciales anódicos hasta que no hubiera una corriente faradéica por a la oxidación de Cu.

Esta electrodeposición se llevó a cabo por dos metodologías:

Electrodeposición continua (EDC): Se impuso el potencial de pico catódico (E_c , fig. 3.1) por un tiempo y agitación constantes.

Electrodeposición pulsada (EDP): En la figura 3.2 se muestra el programa de perturbación usado. Se realizaron diferentes ciclos que consisten de imponer el mismo potencial catódico que en la EDC durante un periodo de tiempo de 20 ms ($\Delta_1 t = 20$ ms), seguido de un pulso en un potencial al inicio de la corriente anódica indicado como E_a , el cual fue de $E_a = E_{dep} + 350$ mV. Es decir, a cada potencial de pico de cada película, se le sumó esta cantidad, este pulso se impuso por durante un periodo de tiempo $\Delta_2 t = 10$ ms. El número de ciclos en que se llevó a cabo la EDP, fue tal que:

$$\sum_{i=0}^n (\Delta_1 t + \Delta_2 t)_i = \sum_{i=0}^n \Delta_1 t_i + \sum_{i=0}^n \Delta_2 t_i = t_{total} \text{ de EDP}$$

en donde:

$$\sum_{i=0}^n \Delta_1 t_i = t_{total} \text{ de EDC}$$

Esto para hacer comparables los tiempos de electrodeposición. Todo el experimento se llevó a cabo agitación constante.

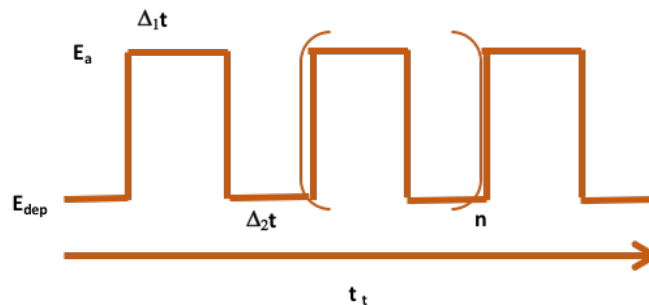
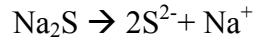


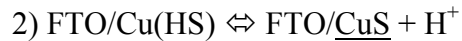
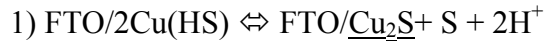
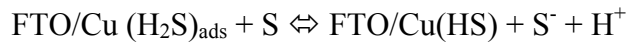
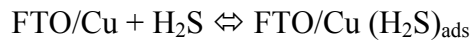
figura 3-2. Programa de perturbación para la electrodeposición pulsada. Donde E_1 corresponde al potencial del pico anódico de cada sistema elegido mediante una voltamperometría cíclica previa, ΔE es la diferencia entre E_1 y el primer borde superior, t_t el tiempo total, $\Delta_1 t$ el periodo de tiempo anódico y $\Delta_2 t$ el tiempo del pulso catódico.

Formación de Cu_xS

La formación de Cu_xS se llevó a cabo sumergiendo las películas de cobre electrodepositadas en una disolución de polisulfuros por 1 h, la cual se sintetizó mediante tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), sulfuro de sodio (Na_2S) y ácido sulfúrico para formar azufre elemental como se indica en las siguientes reacciones [51]:



Al sumergir la película de Cu en la disolución se inicia la formación de Cu_xS , según lo propuesto por Córdova *et al.* basados en estudios electroquímicos [52] se propone el siguiente mecanismo:



El medio siempre se mantuvo en un pH de 1 ya que así se evitaba la formación de hidróxidos y óxidos de cobre según el diagrama de Pourbaix (figura 3.3), en el cual, además se puede observar que el azufre se encontraba diprotonado.

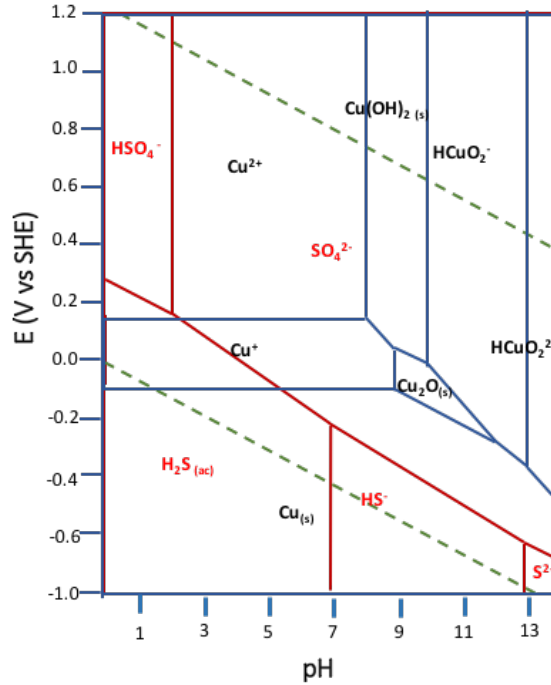


figura 3-3. Diagrama De Pourbaix del cobre y azufre. ref [53]

Formación de TiO₂

Las películas delgadas de TiO₂ en la superficie de los sulfuros previamente obtenidos se llevó a cabo mediante spin coating a 2000 rpm. Para esto, se prepararon disoluciones de 0.001, 0.01 y 0.1 M de isopropóxido de titanio en isopropanol y se agregaron 100 μL a la superficie de las películas de Cu_xS durante rotación. La película se mantuvo a 2000 rpm durante 1 min para eliminar el exceso de disolución de isopropóxido de titanio y permitir la evaporación del isopropanol. Posteriormente, según el caso, se realizó un tratamiento térmico a las películas a: 100, 300 y 400 °C, durante 30 min a una velocidad de calentamiento de 25 °C min⁻¹.

Caracterización Electroquímica

Para la caracterización electroquímica, como electrodo de trabajo se utilizaron los materiales sintetizados, como electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 0.1M) y como

contraelectrodo se usó una barra de grafito. Las mediciones se realizaron en un medio acuoso con un electrolito soporte de NaClO_4 0.1 M.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Se realizó una EIS a OCP con una amplitud de 0.01 mV de 10 000 a 0.01 Hz para identificar las señales atribuidas a fenómenos capacitivos en los cuales se realizaría el barrido de potenciales para el análisis Mott-Schottky posterior.

Mott-Schottky

Para los fotocátodos (semiconductores tipo-p), se comenzó un barrido de potenciales por debajo del OCP (potenciales negativos) hacia potenciales mayores hasta observar la una región lineal. Sobre esta sección de datos se ajustó una línea recta con un coeficiente de correlación $r = 0.99$. Para facilitar el trabajo, esto se realizó con un software que se desarrolló únicamente para desempeñar esta tarea ("Altair M-S").

También se caracterizó TiO_2 (semiconductor tipo-n) sobre FTO, en el cual, se comenzó el barrido de potenciales mayores al OCP a potenciales menores.

Se identificó la frecuencia característica y se eligieron tres frecuencias para obtener un promedio. De la región lineal obtenida al graficar el cuadrado del inverso de la capacitancia en función del potencial, se obtuvieron los resultados del flat band.

Fotoelectroquímica

Para las mediciones fotoelectroquímicas se utilizó una lámpara de Xe con una potencia de 300 W y se iluminó por la parte trasera de la película, i.e., el lado contrario al lado en donde se encontraba la película de fotocátodo. Al iluminar de esta manera, existe una alta densidad de acarreadores de carga (electrones y huecos) en la parte trasera del electrodo, por lo que los huecos rápidamente pueden alcanzar al contacto eléctrico por la corta distancia de difusión y así evitar recombinarse con los electrones fotogenerados mientras estos viajan hasta la superficie del semiconductor [54]. En la figura 3.4 se indica un esquema del sistema

usado para las mediciones a iluminación interrumpida. A la derecha se encuentra un dispositivo que se mandó a hacer para interrumpir la luz de manera periódica durante un tiempo determinado. Este se usó en algunas de las pruebas y el resto se interrumpió la luz a manualmente.

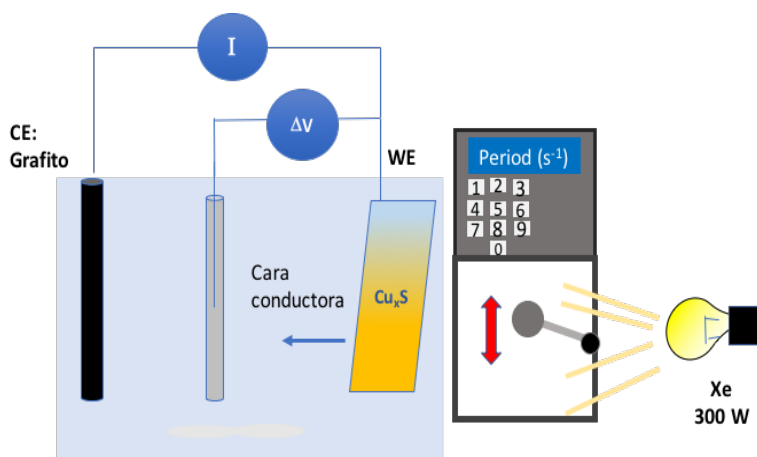


figura 3-4. Esquema del arreglo experimental para las mediciones fotoelectroquímicas con luz interrumpida.

Fotopotencial

Se iluminó el fotocátodo intermitentemente en periodos de 60 s durante 10 min y se registró el potencial a circuito abierto.

Voltamperometría lineal on-off

Para poder realizar mediciones de fotocorriente, se hizo primeramente un barrido lineal hacia potenciales negativos e identificar la barrera catódica. De esta manera nos aseguramos que las corrientes en la oscuridad que se observarían en las pruebas de fotocorriente sean únicamente debidas a fenómenos no farádicos.

Fotocorriente

Barrido espectral

Con una lámpara de Xenón nuevamente se iluminaron las películas y se realizó un barrido de longitudes de onda mientras se registraba la corriente a cada una de ellas.

Pruebas para reducción de agua

Se burbujeó con argón hasta saturar la disolución. Posteriormente se impuso el potencial elegido en la voltamperometría lineal y se iluminó en diferentes periodos de tiempo.

Pruebas para reducción de CO₂

Se realizó la misma metodología que en la reducción del agua, pero en este caso se saturó la disolución con CO₂.

Caracterización espectroscópica, estructural y composicional

Espectroscopía UV-vis

Se midió el espectro de absorción de las películas en diferentes puntos de la superficie empleando un microespectrofotómetro CRAIC, y se obtuvo un espectro promedio de cada una de las películas. Se aplicó la función Kubelka-Munk [55]:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

y se modificó multiplicando por la energía y elevándolo a un coeficiente “n” que toma un valor según el tipo de transición electrónica que se tenga:

$$(F(r) * hv)^n$$

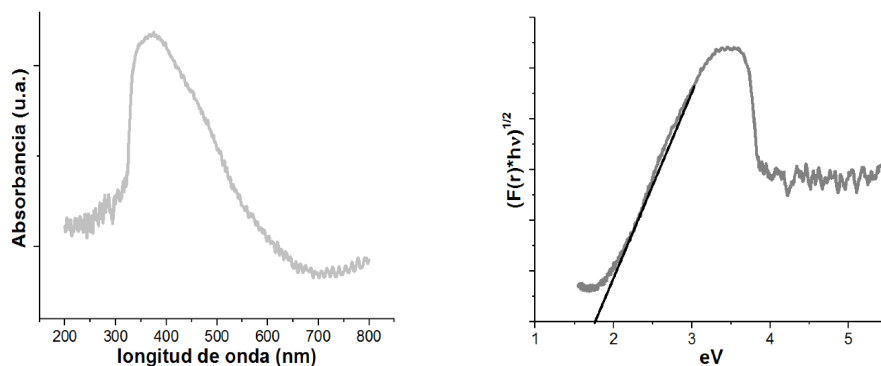


figura 3-5.a) espectro de absorción. b) función Kubelka-Munk aplicada a la absorción. Se tomó la región lineal y se extrapoló hasta el eje de las x.

Finalmente, tomando la región lineal, se determinó la energía del borde de absorción, el cual se tomó como valor estimado del band gap.

Difracción de rayos X (XRD)

Se realizó una espectroscopía de difracción de rayos X (D8 ECO) con una longitud de onda de 1.541873 Å con una fuente de cobre, detector Super speed Lynxeye con un tiempo de exposición 15 s y se un arreglo de óptica de haz rasante con incidencia a 0.5° con el objetivo de observar, principalmente, las señales atribuidas al Cu_xS y TiO₂ ya que la película que se obtuvo fue muy delgada y los picos del vidrio conductor eran predominantes. El análisis se realizó en un rango angular de 20° a 70°.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó una microscopía a las películas más representativas con el objetivo de observar la morfología de las películas y poder comparar con las fotocorrientes obtenidas. Además, se le realizó EDS como un análisis composicional preliminar para determinar la presencia de algunos compuestos de interés. Se llevó a cabo en un equipo JEOL JSM 5900 LV operado a 20 kV acoplado con un analizador EDS (espectroscopía de energía dispersiva de rayos X).

Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Se utilizó un equipo K-Alpha Instrument y mediante esta técnica se buscó observar cambios composicionales en las películas, ya que se han reportado mezclas de CuS y Cu₂S, así como óxidos. Además de confirmar la presencia de TiO₂.

Cabe mencionar que estas últimas tres pruebas (XRD, SEM y XPS), a pesar de que se estuvo presente en la medición y/o análisis, no se operó el equipo. Por tanto, se le agradece al M. René Cabrera (CICATA-Legaria), Dra. Patricia Castillo (UAM-

Iztapalapa) y la M. Arely Cano (CICATA-Legaria) por su invaluable apoyo en las mediciones (XRD, SEM y XPS, respectivamente).

Capítulo 4

Resultados

Los resultados son presentados en orden secuencial. Por lo que, primeramente, se presentan los resultados de las electrodeposiciones de cobre; su respuesta de corriente, morfología y análisis. Posteriormente, la formación del Cu_xS en la cual se discute el cambio de morfología, se muestran resultados de la composición y, finalmente las pruebas de fotocorriente y caracterización electroquímica. Seguido a esto se muestran los resultados de las películas modificadas. En esta sección se comparan las películas de Cu_xS calcinadas a diferentes temperaturas con las mismas pero recubiertas con TiO_2 . En seguida se tienen los resultados de fotocorriente de las películas modificadas con TiO_2 con diferentes concentraciones de precursor, con ello se hace una comparación en cuanto a las propiedades electroquímicas y se discuten los cambios morfológicos.

Finalmente, se tienen las pruebas con CO_2 , en donde se muestra la fotocorriente a tiempos largos y espectros de IR de estas películas.

Electrodeposición de cobre

En la figura 4.1 se observa el voltamperograma para la identificación de la reducción del cobre sobre el vidrio conductor. La voltamperometría se inició en dirección negativa, observando un pico catódico correspondiente a la reducción de Cu^{2+} a Cu metálico y, posteriormente, al invertir la dirección del barrido de potencial se observa la oxidación del Cu metálico depositado, con un potencial de pico de 0.1 V; al continuar con el barrido la corriente faradéica cae a cero, evidenciando la completa oxidación del Cu sobre el FTO. Los picos catódicos se encontraron en todas las películas aproximadamente a -0.34 ± 0.04 V. Para cada película se tomó su respectivo potencial de pico para la electrodeposición.

En la figura 4.1 también se observa un potencial de cruce (E_{cr}), característico de la formación de electrodepósitos de películas metálicas ya que la oxidación se está llevando a cabo sobre una superficie diferente a la inicial porque existe ya una capa de cobre metálico, lo cual cambia la naturaleza del electrodo, desplazando onset potential. Esto también es un indicativo de la limpieza efectiva de las películas, por lo que, si estas no se encontraban completamente pulcras, no se formaba esta señal, con lo cual tampoco se llevaba a cabo el electrodepósito.

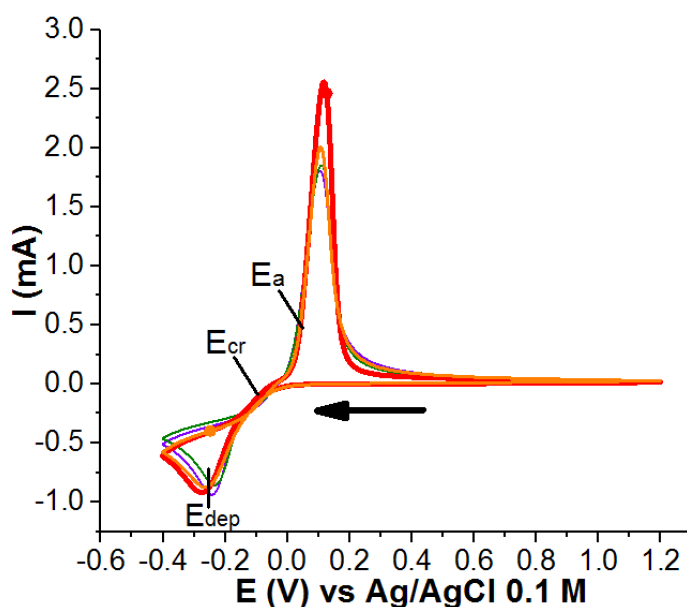


figura 4-1. Voltamperometría cíclica del Cu^{2+} a 100mV/s sobre diferentes sustratos de FTO.

La respuesta registrada de corriente para la electrodeposición continua (fig. 4.2a) muestra un comportamiento es típico de la descarga de un capacitor, que, en este caso es debido a la capacitancia de la doble capa eléctrica en la interface electrodo/disolución con algunas contribuciones de corriente faradéica ya que esta tiene una corriente que cae exponencialmente hasta un valor constante según la ecuación:

$$i_c = \frac{E}{Rc} e^{-\frac{t}{R_s C_{DL}}}$$

En donde i_c es la corriente de la capacitancia de la doble capa, E el potencial aplicado, R_c la resistencia de la doble capa, t el tiempo, R_s la resistencia de la disolución y C_{DI} la capacitancia de la doble capa.

El valor de corriente que se conserva una vez que disminuye en valor absoluto en los primeros segundos es diferente de cero y corresponde a la corriente debida a la reducción del cobre y la corriente residual. En el caso de la perturbación pulsada (fig. 4.2 b), se observa un comportamiento similar en el que existe una caída no tan notable de corriente al principio de la electrodeposición, pero durante todo el experimento la corriente sigue incrementando. Esto llama la atención ya que sugiere que la cantidad de cobre que se deposita es mayor porque la corriente no llega a un valor constante. En esta técnica se observó la contribución de la doble capa durante todo el experimento debido a que esta se cargaba en cada pulso. En la figura 4.2 b únicamente se registraron las señales del pulso catódico (20 ms) que en el acercamiento se observan más a detalle y, por lo tanto, los picos a menor corriente son por el tiempo en el que se impuso el potencial anódico (10 ms). Por el potencial al que se realizó, el cual fue al inicio de la corriente de oxidación, únicamente se le proporcionaba a la superficie un tiempo de relajación, con lo que se esperaba una diferencia entre la morfología y/o la homogeneidad de la superficie entre ambas técnicas que impactara en el desempeño fotoelectroquímico.

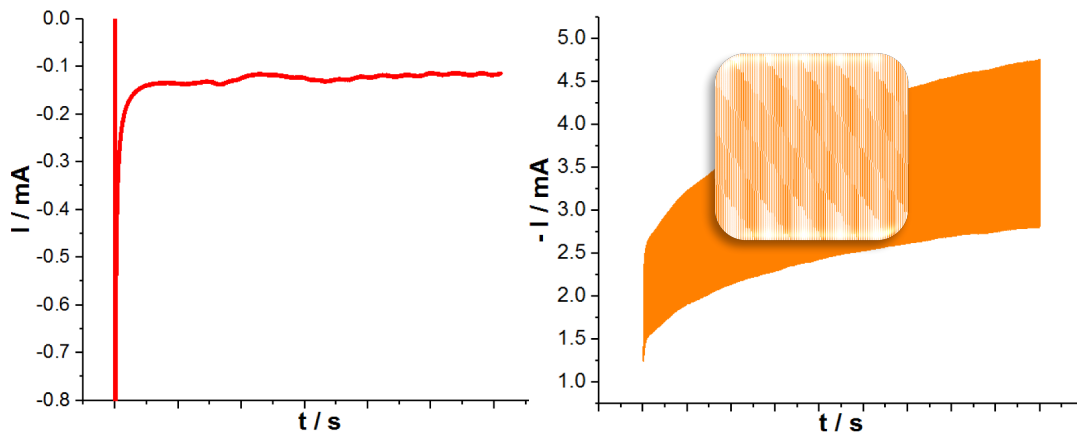


figura 4-2. Respuesta de corriente versus tiempo durante la EDC (izquierda) y EDP (derecha) de cobre.

Una prueba más cuantitativa para conocer la cantidad de materia sobre el electrodo fue determinar la carga electrodepositada mediante la integración de las curvas de corriente en función del tiempo; es decir:

$$q = \int_0^t I dt$$

la cual es una medida indirecta de la cantidad de Cu según la siguiente ecuación:

$$mol_{Cu} = \frac{I \cdot t}{F \cdot n_e}$$

En donde I es la corriente, t el tiempo de electrodeposición en segundos, F la constante de Faraday y n_e el número de electrones intercambiados.

En la figura 4.3 se tiene el comportamiento de la carga de cada película para los dos métodos empleados (EDC y EDP). La carga, y por lo tanto la masa, del cobre sobre el vidrio conductor por electrodeposición pulsada es mayor, lo que sugiere que mayor cantidad de masa se depositó sobre el electrodo, a pesar de tener el mismo tiempo de electrodeposición y el mismo potencial. Esto puede ser un indicativo que mediante la EDP se favorece la creación de más centros de nucleación de Cu sobre la superficie, al relajar la misma mediante el segundo pulso de potencial. Se puede observar, además, que la carga sigue una tendencia lineal con el tiempo de la EDC (cuando $t < 300$ s) y EDP. Cabe mencionar que los valores registrados en azul, son el promedio de, al menos, tres electrodepósitos. Los valores en naranja únicamente son mediciones que se llevaron a cabo una vez.

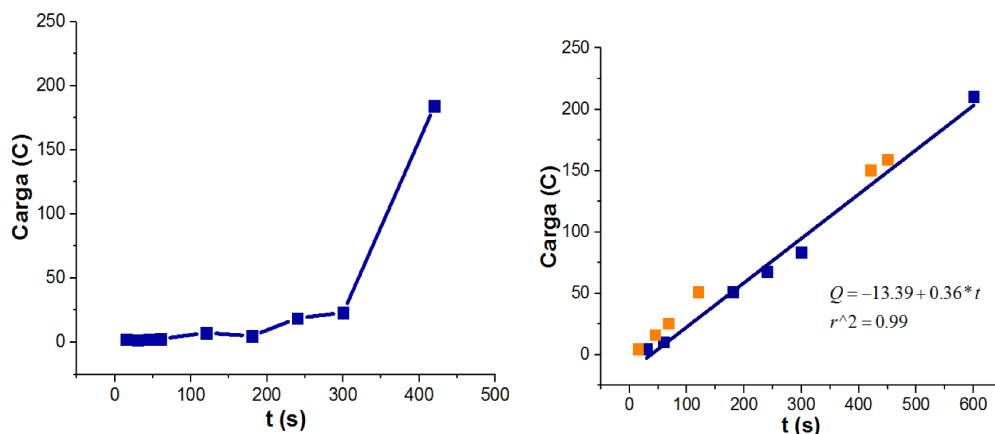


figura 4-3. Comparación de la tendencia de la carga contra el tiempo de electrodeposición pulsada (izquierda) y (continua)

Al realizar la formación de Cu_xS empleando las películas de Cu metálico antes formadas mediante su inmersión durante 1 hora en un medio acuoso de polisulfuros, y lavarlas con agua desionizada, las películas perdían adherencia cuando el Cu se depositó a tiempos mayores de 180 s y de 240 s para las películas obtenidas por EDC y EDP, respectivamente. Esto no concuerda con lo reportado ya que en la literatura se han usado tiempos de hasta 30 min de EDC a potenciales más negativos del pico catódico [17] y no reportan una pérdida de adherencia. Por lo anterior se les tomaron imágenes SEM de las películas de Cu electrodepositadas a los tiempos límite y, además, se descartaron estas películas para realizar las pruebas posteriores. El estudio por EDC realizado por Vinh Quy et al. [17] muestra la obtención de clusters de Cu de $1 \mu m$. En este trabajo, a 180 s de EDC en las figuras 4.4 b y c se tienen partículas amorfas recubriendo toda la superficie de, $\sim 0.5 \mu m$, lo que coincide más con lo obtenido por Ke Meng et al [5] por esta misma técnica. Esto mismo se observa en las películas por EDP en la figura 4.5 d para las películas por EDP, pero estas tienen menor tamaño (~ 100 nm. fig. 4.5 d). Por EDP, en general, presentan una mezcla de estructuras con apariencia fusiforme recubriendo la superficie y estas fueron de menor tamaño que las obtenidas por EDC. Por ambas técnicas se tiene un completo recubrimiento uniforme sobre el vidrio conductor de FTO.

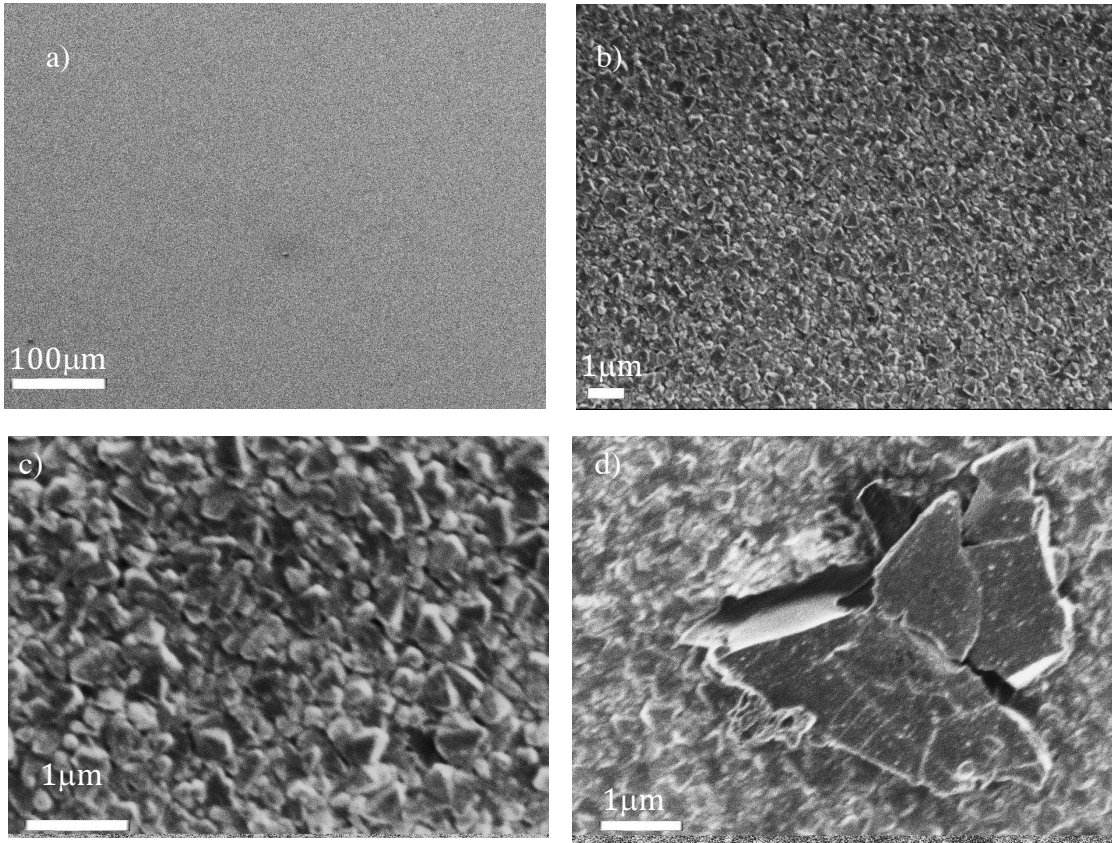


figura 4-4. Microscopía electrónica de barrido de Cu sobre FTO sintetizado por EDC a diferentes acercamientos.

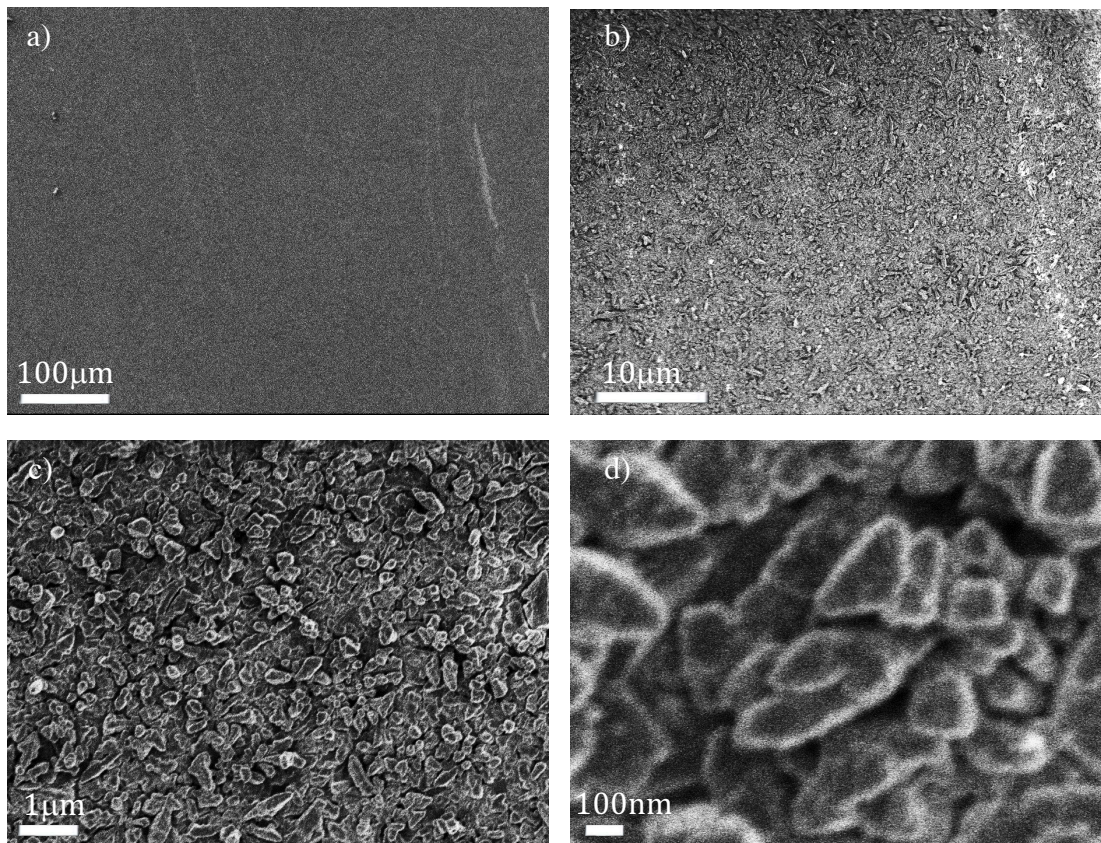


figura 4-5. Microscopía electrónica de barrido de Cu sobre FTO sintetizado por EDP a diferentes acercamientos.

Formación de Cu_xS

La microscopía electrónica muestra la formación de aglomerados y estructuras con formas bien definidas en la superficie de las películas formadas por EDC de cobre una vez que se sumergió en la disolución de polisulfuros por 1 h (fig. 4.6) y, en general, muestra una superficie poco homogénea, nuevamente, esto difiere de lo reportado por un método muy similar por Vinh Quy et al. [17], en el cual se encuentran nanoflowers y nanoclusters ($1 \mu m$) y difiere con lo reportado por Ke Meng et al. [5] en donde se tienen “microspheres” (500 nm). Los aglomerados encontrados se tienen por toda la superficie distribuidos uniformemente y de un tamaño de $1 \mu m$. Además, se puede observar en la figura 4.18 d y f que se encuentran figuras hexagonales de, aproximadamente, $1 \mu m$ de lado, sin embargo, estas aparecen esporádicamente a lo largo de la superficie.

Las películas pulsadas (fig. 4.6) muestran principalmente dos tipos de estructuras, por un lado, se tiene formación de “nanoflowers”(fig. 4.7 a y b, ampliaciones) aunque podrían parecer otro tipo de estructuras conocidas como “nanoplates”, también reportadas para el CuS por metodologías similares [56] [17] y la formación de estructuras en forma de bastones. Se cree que, de haber dejado reaccionando a ciertas condiciones en la disolución de polisulfuros, se pudo haber formado una mayor cantidad de nanoflowers o nanoplates. La morfología de las películas de Cu_xS por EDP cambió muy poco en comparación a las películas sin sulfurar (fig. 4.5). Esto podría explicar la formación de películas más gruesas con esta metodología, ya que, al haber menos cambios en la morfología, es claro que la variación en volumen por la incorporación del azufre es mucho menor, dándole más estabilidad a las películas.

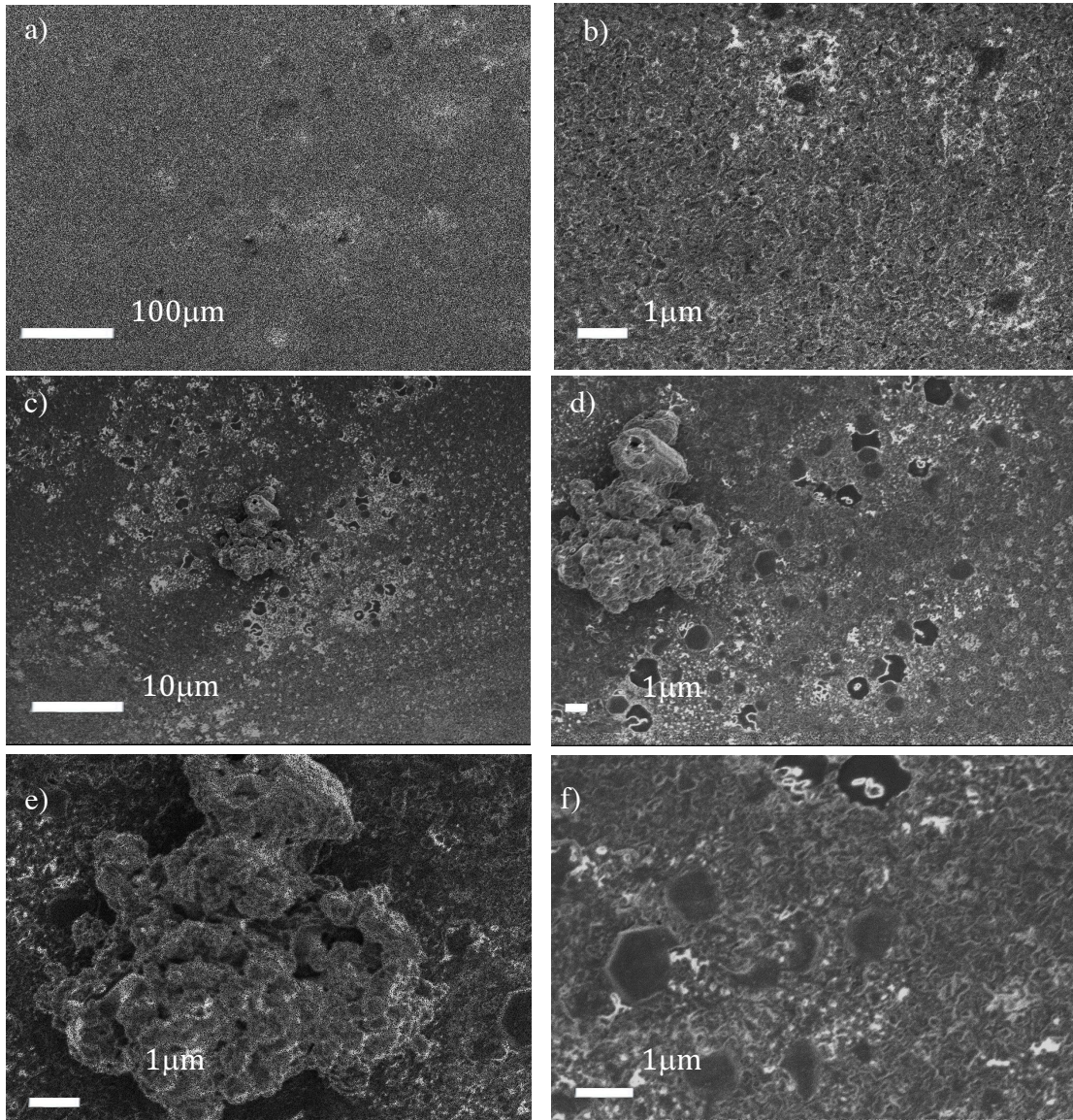


figura 4-6.SEM de las películas de Cu_xS a 180 s de EDC

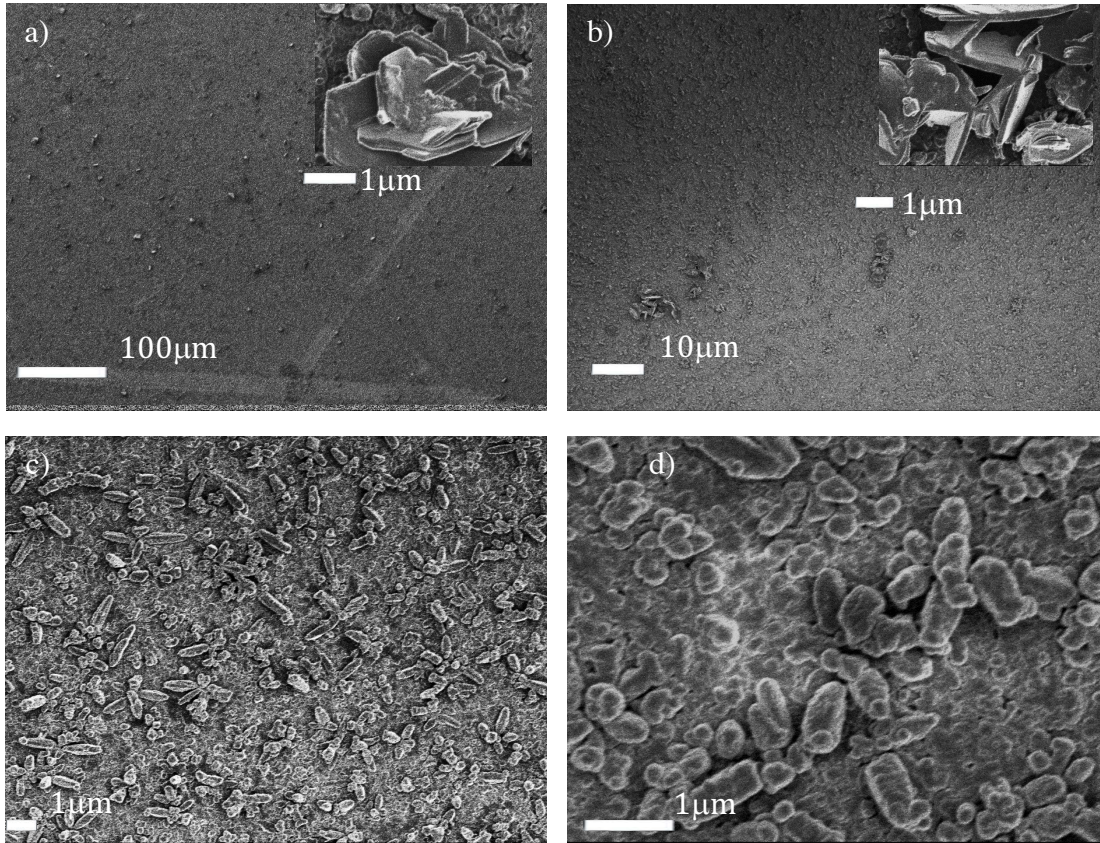


figura 4-7.SEM de las películas de Cu_xS a 240 s de EDC

Para identificar de manera general las especies presentes en las películas mediante la sulfuración que se tienen en el material, se muestra en la figura 4.8 un análisis EDS. Con esta información se determinó que la relación Cu:S es de 0.8:1 para las películas continuas y 1.5:1 de las pulsadas. Suponiendo que no hay formación de óxidos ya que el oxígeno se encuentra en gran cantidad por la composición del vidrio (SnO) sobre el cual se encuentra el FTO y que el azufre ni el cobre forman especies con otros átomos, se puede decir que esta relación indicio de la formación de diferente estequiometría; es decir CuS y Cu_2S . Además de encontrar presentes en ambas películas otros elementos debido a contaminación externa como C, N, Ca, y Ni.

Es claro que el FTO, el cual se usó como referencia en esta medición, muestra gran cantidad de Cu con respecto al resto de elementos encontrados para esta muestra, el cual se le atribuye a una contaminación externa posiblemente porque la medición se realizó sobre la región en el cual se engancha el caimán de cobre que se usó

para ensamblar la celda electroquímica en electrodeposición. Cabe notar que esta prueba es puntual y no es cuantitativa y la cantidad de átomos encontrados son un porcentaje tomando en cuenta el átomo de mayor cantidad presente como el 100%. Por lo que no son comparables los porcentajes atómicos entre las muestras para determinar cuál tiene mayor cantidad.

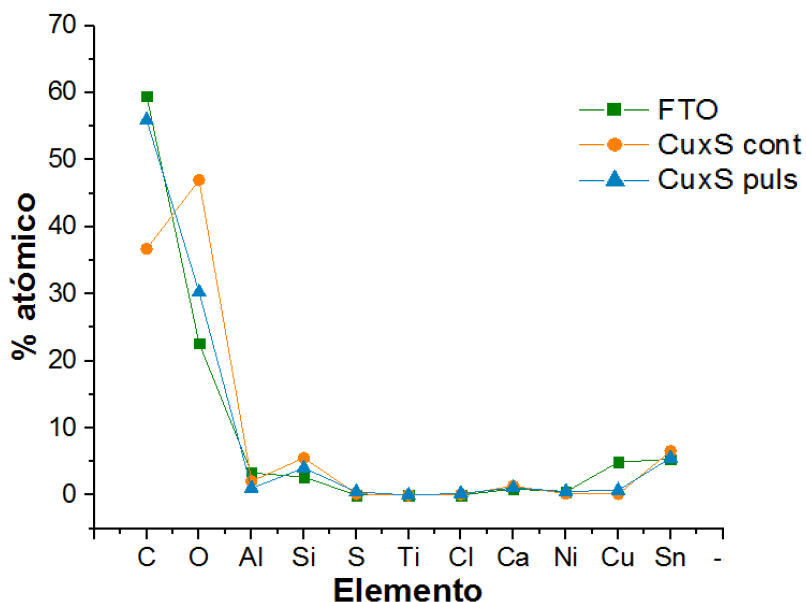


figura 4-8. Análisis EDS de las películas obtenidas por EDC y EDP.

Para un análisis más detallado sobre la composición, los XPS corroboran la presencia de algunos de los átomos encontrados por EDS (fig. 4.9). En los barridos generales se encuentra una señal característica del enlace Cu-S en 568.5 eV que se ha reportado anteriormente [56]. Los XPS de alta resolución (fig. 4.10) se realizaron para O, S y Cu. En la figura 4.10 a) no se encuentra una diferencia observable entre las especies de cobre en ambas técnicas. Las señales observadas en 952 y 932 eV indican la presencia de Cu^+ aunque en 945 se observa una pequeña señal ancha correspondiente a un satélite debido a la presencia de Cu^{2+} . El azufre muestra también valores muy similares variando únicamente en la intensidad, siendo la sintetizada por EDC la que tiene un mayor valor. Se tienen señales de dobletes espín-órbita traslapados en 162-163 eV, correspondientes a la formación de sulfuros y, típicamente las energías de enlace para el del azufre en el

Cu_2S son de 161.5 y 162.5 eV y también las señales del cobre coinciden muy bien con otros reportes [17] con lo que se confirma su presencia para las dos técnicas. Hay una señal de pequeña intensidad en 168 eV que pudiera ser debido a la formación de sulfatos formados por la oxidación de azufre en el aire. Finalmente, para descartar la idea de la formación de óxidos mencionada por la incertidumbre de los valores del band gap, en el análisis de oxígeno se buscaba la presencia de enlaces de O-Cu, pero, para ambas películas únicamente se observa en ~ 532 eV, la formación de carbonatos y otras especies que tengan el enlace C-O provenientes incluso del ambiente. Las señales son, de igual forma, semejantes, pero con un pequeño desplazamiento.

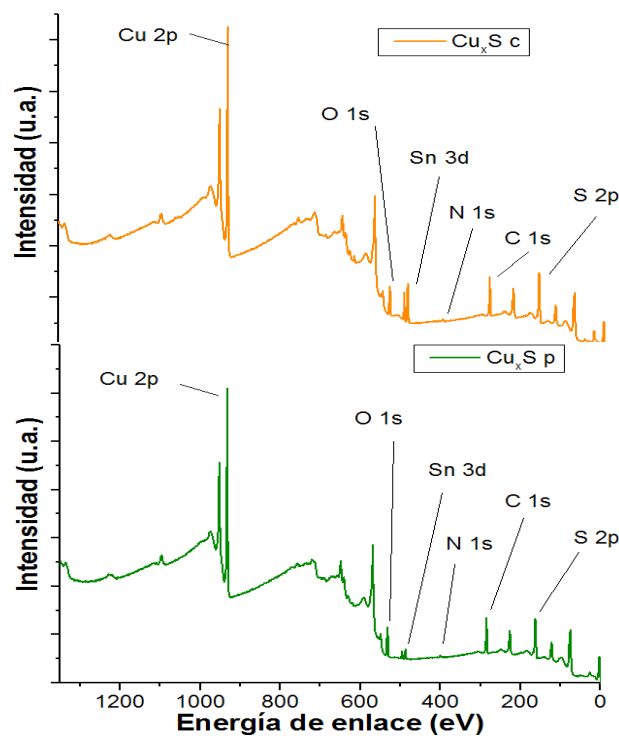


figura 4-9.XPS de película de Cu_xS por EDC (arriba) y película de Cu_xS por EDP (abajo).

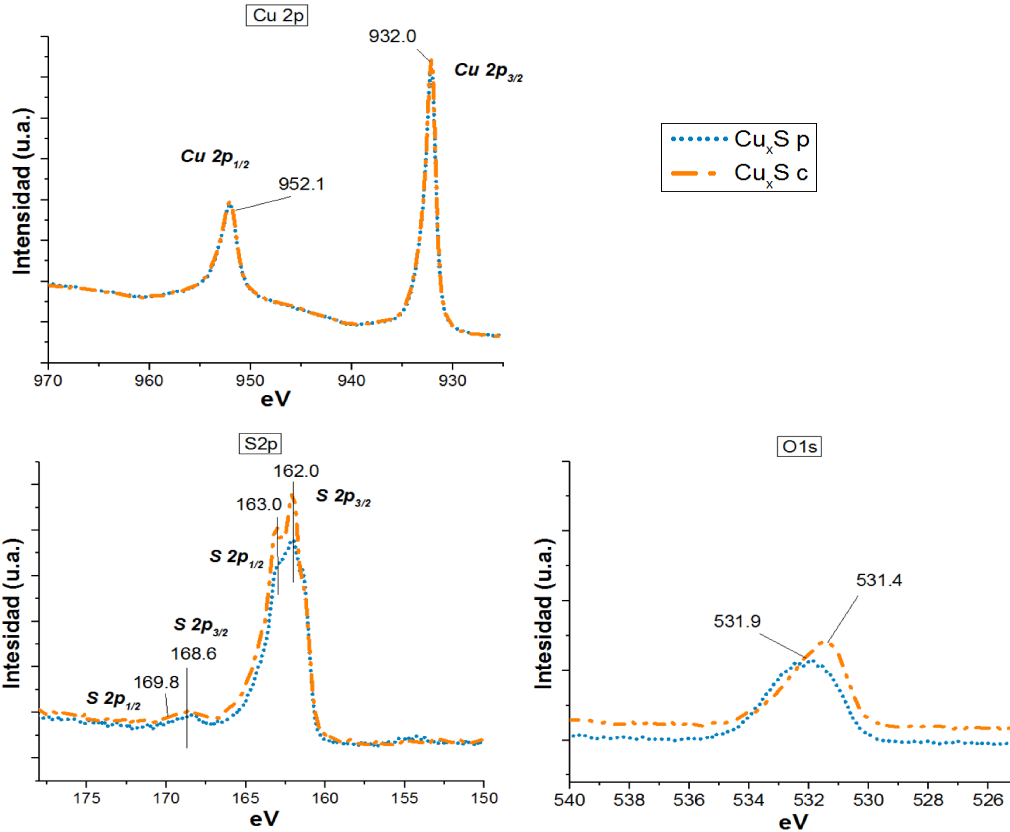


figura 4-10.XPS de alta resolución para cobre (a), azufre b) y oxígeno c) de película de las películas de Cu_xS por EDC y EDP

Finalmente, a estas películas se les realizó un estudio de DRX, los patrones se encuentran en la figura 4.11 se observan principalmente los picos correspondientes al vidrio SnO_2 que corresponden a la Cassiterita (PDF 41-1445), componente principal del vidrio conductor de FTO sobre el cual fueron depositadas las películas. Sin embargo, se alcanzan a distinguir otros picos que corresponden, sobretodo, a CuS covellite (PDF 78-2121), lo que confirma la presencia del calcogenuro de cobre que se mostró en el XPS (fig. 4.10). Nuevamente esto difiere de la literatura ya que, mediante una metodología muy similar, se esperan estructuras amorfas [17] [57] [58] [17]. Cabe notar también que la resolución de los picos y la línea base es muy clara, lo que indica una poca cantidad de contribución amorfa.

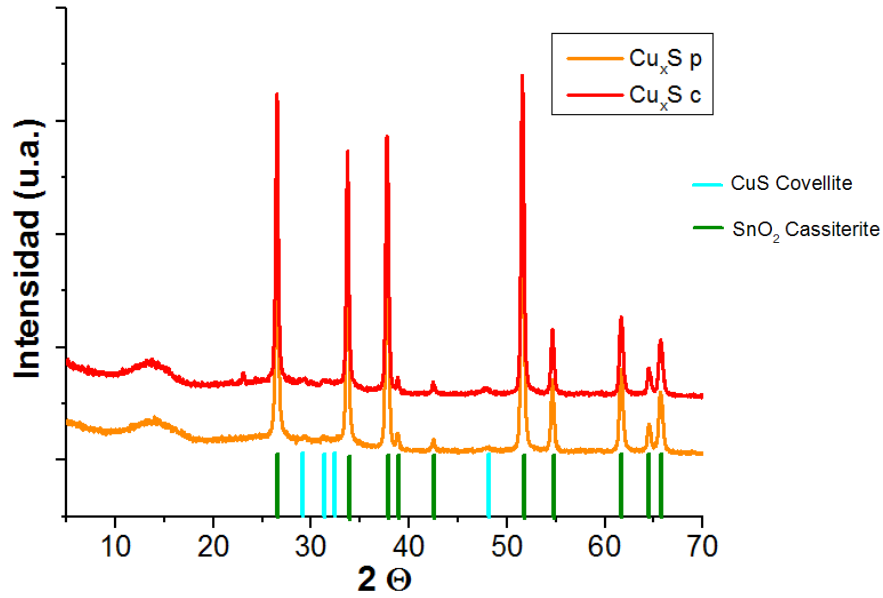


figura 4-11. Patrones de rayos X para las películas obtenidas por EDC y EDP. de cobre.

Para la caracterización electroquímica, en la figura 4.12 se muestra una voltamperometría lineal (LSV) en sentido catódico en la oscuridad. El onset potential; es decir, el potencial en el cual se inicia una reacción o se muestra una corriente faradaica, es menor en la película continua que la pulsada, las cuales ocurren a, aproximadamente -0.2 V y -0.1 V , respectivamente. Ya que la corriente faradéica observada, ya que el electrolito es estable a esos valores de potenciales y el potencial de reducción del agua está en, aproximadamente $\sim -6.35 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ($\text{pH}=6$), por lo tanto, la corriente es debida a un cambio en la estructura del material, lo que además confirma la inestabilidad de estos materiales. Con esta técnica se eligió el potencial de imposición para evaluar las películas por cronoamperometría, el cual fue de -0.25 V .

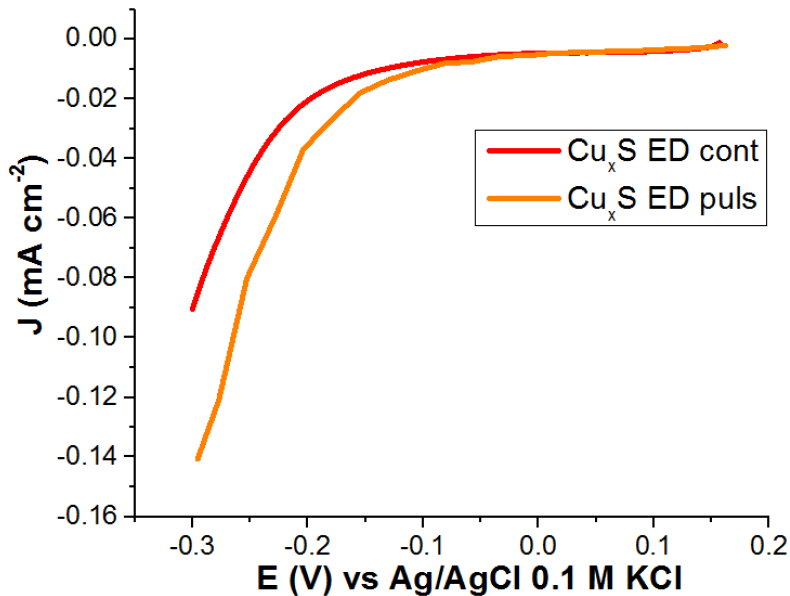


figura 4-12. Voltamperometría lineal de las películas obtenidas por EDC y EDP a 1 mV/s con 0.1 M de KClO_4

El cronoamperograma con luz interrumpida a tiempos cortos de experimentación obtenido para las películas elegidas es mostrado en la figura 4.13. A un tiempo de EDC (fig. 4.12 izquierda) de 30 s la fotocorriente es despreciable comparada al resto de las películas y, la fotocorriente de las películas 120 y 180 s, es muy similar, con un valor de, aproximadamente, $2.5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Sin embargo, la película de 120 s tiene una respuesta más rápida ya que al momento de iluminar de inmediato llega a un valor de corriente límite, mientras que la de 180 s después de un tiempo de iluminación llega a este valor, aunque esta última alcanza corrientes ligeramente mayores. El resto de las películas no muestran alguna relación entre el tiempo de electrodeposición (o la cantidad de masa sobre el electrodo) y la impedancia. Cabe resaltar que a 30 s de EDC la corriente en la oscuridad a $t=0$ cae con un comportamiento capacitivo, pero en el caso de las de 120 y 180 s esta no cae del todo porque posiblemente se está sobre un potencial en el que se lleva a cabo un proceso faradáico en la oscuridad.

De manera general, las películas por EDP (fig. 4.13 derecha) mostraron un mejor desempeño en cuanto a la fotocorriente en un orden de magnitud mayor comparadas a las películas por EDC. La diferencia de respuesta entre los tiempos de 30 y 120 s no es notable en comparación al resto. La fotocorriente entre 180 y

240 s es de casi el doble, aunque ambas tienen un tiempo de respuesta lento, pero a 240 s es ligeramente mayor. A 300 s de EDP, se muestra que la película no es estable, además de tener una fotocorriente muy pobre comparada a las de 180 y 240 s.

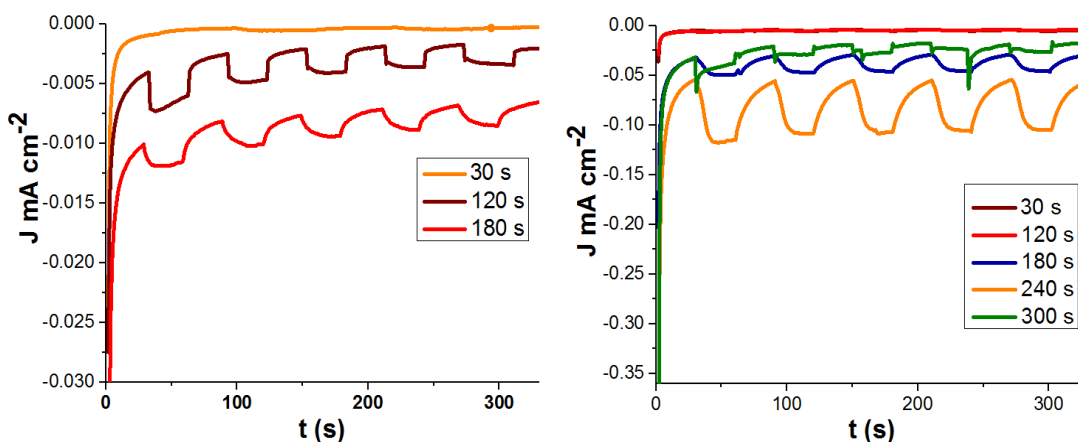


figura 4-13. Respuesta de fotocorriente en la EDC (izquierda) y EDP (derecha).

En la figura 4.14 se observa el diagrama de Bode de dos películas con el mejor desempeño fotoelectroquímico para cada técnica. Se puede observar claramente que el módulo de la impedancia disminuye para la película por EDP en comparación a EDC por ambas técnicas, aunque el comportamiento es muy similar. Únicamente se observa un pequeño desplazamiento en el ángulo de fase a partir de 10^1 Hz, pero se tiene el mismo proceso en 10^{-1} Hz.

Vinh Quy et al. [17], en su estudio a diferentes tiempos de electrodeposición continua de cobre para la formación de Cu_xS , menciona que a mayores tiempos de electrodeposición obtiene partículas más pequeñas, las cuales, al tener mayor área mejoran la actividad catalítica de las películas. Dado que, en nuestro caso, la composición, estructuras cristalinas y propiedades electroquímicas (EIS), son las mismas para ambas técnicas, lo propuesto por Vinh Quy es un factor importante para los materiales obtenidos, lo que se ve reflejado en las estructuras ya que se tienen tamaños de partículas más grandes y un mejor desempeño para las películas por EDP en comparación a las películas por EDC.

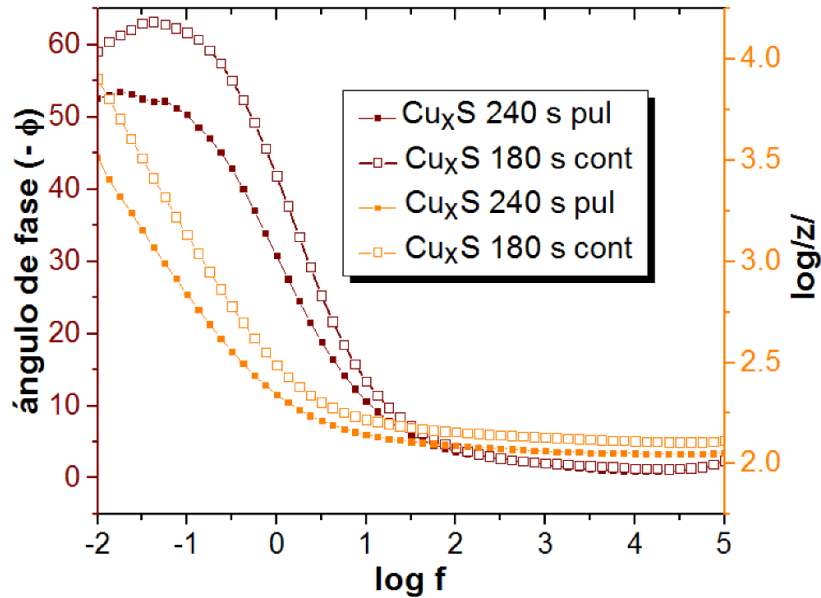


figura 4-14. Diagrama de Bode de las películas con mejor desempeño Identificación de la región de capacitancia del espacio carga.

Con el diagrama de Bode anterior (fig. 4.14), se identificó la región de frecuencias en la que se comienzan a presentar procesos capacitivos (espacio carga y doble capa), la cual se tomó entre las frecuencias de 10^3 a 10^1 , en donde se realizó la determinación Mott-Schottky fig. (4.16). Ya que debe evitarse procesos de transferencia de carga para poder relacionar las variaciones observadas en la medición a la capacitancia del espacio carga, previamente se realizó un estudio de potenciales de inversión ($E\lambda$). En la figura 4.15 se encuentran el voltamperograma para una de las películas de Cu_xS obtenida por EDP. El barrido de potencial se comenzó en el potencial de circuito abierto (OCP) hacia potenciales negativos, invirtiendo la dirección del barrido de potencial a valores cada vez más negativos para detectar el inicio de procesos de transferencia de carga que puedan modificar la película. En contraste, el límite de potencial positivo se fijó a un valor de 1.25 V vs Ag/AgCl 0.1 M KCl. En el primer ciclo, $E\lambda = -0.6$ V, la corriente que se obtiene es prácticamente residual. Sin embargo, a medida que $E\lambda$ toma valores cada vez más negativos se forma un pico catódico en -0.75 V, posiblemente debido a la reducción parcial del sulfuro o la formación de cobre metálico, ya que un pico fino se forma durante el barrido inverso, cerca de 0.0 V, que incrementa a medida que $E\lambda$ toma valores cada vez más negativos. Por otra parte, a partir de $E\lambda = -1.0$ V, comienza a

observarse una barrera catódica posiblemente la reducción del agua. Se observa que a partir de $E_{\lambda} = -1.1$ V comienza a aparecer un pico anódico (A) en -0.5 V, el cual también incrementa al irse a valores cada vez más negativos, indicando que el material se modifica completamente. En 0.5 V se observa otro pico anódico (B) pero este comienza a ser más notable a partir de $E_{\lambda} = -1.4$ V.

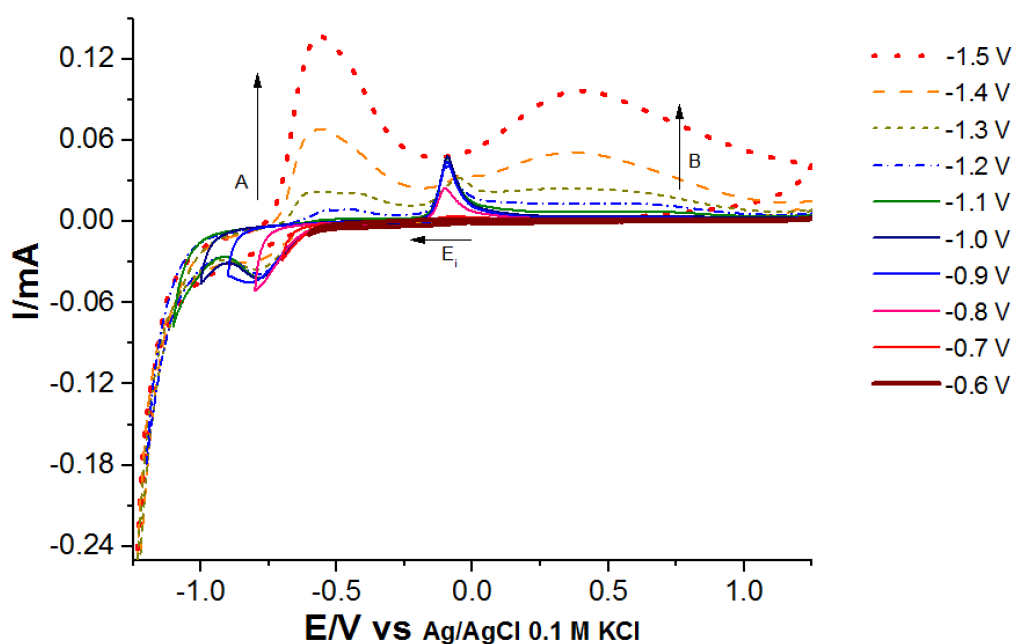


figura 4-15. Potenciales de inversión de una película de Cu_xS por EDP a 1 V/s en $KClO_3$ 0.1 M

Con este estudio se puede decir que el intervalo de potencial en el cual se pueden llevar a cabo las mediciones sin alguna otra contribución para esta película, es entre -0.5 y 1.25 V vs Ag/AgCl 0.1 M KCl. Por lo que fue en esta región en la que se buscaron las pendientes negativas correspondientes al experimento Mott-Schottky. En la figura 4.16 se observa el ejemplo de la respuesta de una de las películas de Cu_xS para las determinaciones Mott-Schottky. Se tiene, en el eje de las ordenadas, el inverso del cuadrado de la capacitancia, la cual es constante al incrementar el potencial (eje de las abscisas), observándose una meseta y comienza a caer alrededor de 0.10 V. Esta caída representa la disminución zona de espacio carga, por lo que C^{-2} disminuye. Tomando la región lineal con pendiente negativa entre 0.10 y 0.20 V se ajustó la ecuación de una línea recta con un coeficiente de correlación de 0.99 para cada frecuencia y, la ecuación se igualó a cero. Como se explicó en la metodología, esto representa el límite en el cual no existe la región de

espacio-carga, es decir, la banda de valencia se hace “plana” (flat band) o no tiene curvatura en la superficie, con lo cual se aproxima el nivel de Fermi. Además, mediante esta técnica también se confirma su propiedad como semiconductor tipo-p ya que la región lineal que se observa tiene una pendiente negativa hacia potenciales positivos como se observa claramente. A simple vista, se observa que los valores a bajas frecuencia coinciden en un punto cercano a 0.15 V y, arriba de 68 Hz estas comienzan a divergir. Esto quiere decir que el flat band comienza a ser dependiente de la frecuencia. Para ello, como se mencionó antes, se determinó la frecuencia característica, la cual se muestra a continuación.

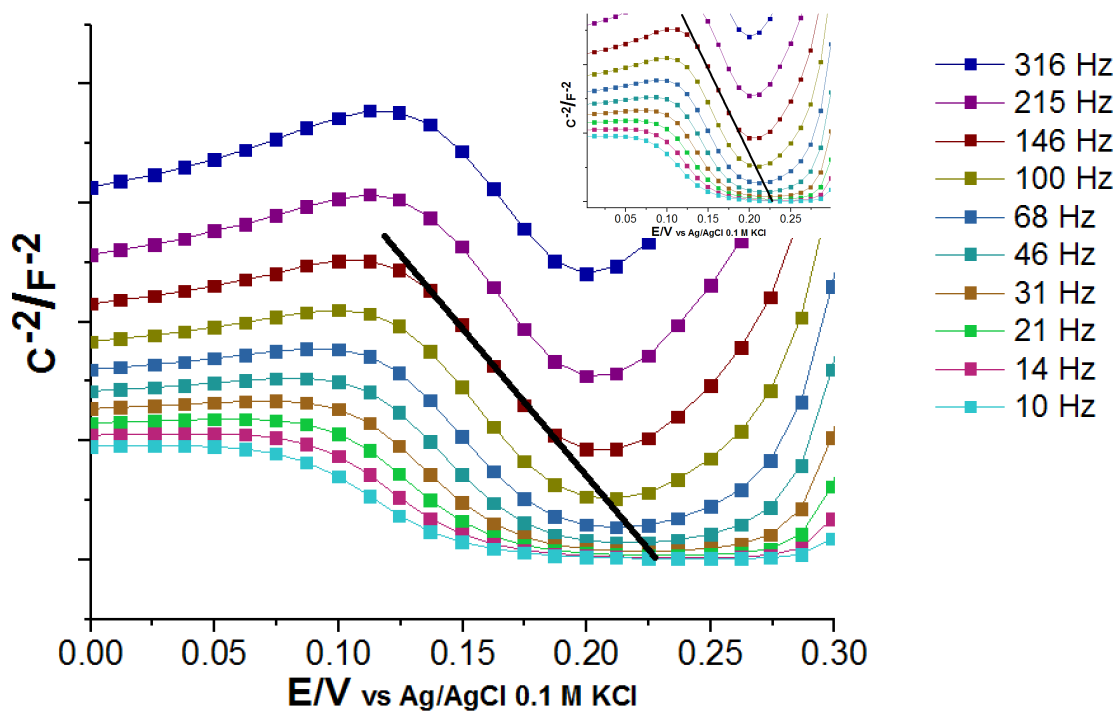


figura 4-16. Mott-schottky. Comportamiento típico de un semiconductor tipo-p cuya pendiente es negativa.

En la figura 4.17 se muestra la gráfica de estos valores a las diferentes frecuencias, en esta se observa que, a partir de frecuencias arriba de $10^{2.75}$, el valor de banda de valencia tiene dependencia de la frecuencia, por lo que los valores de banda de valencia se obtuvieron en una región entre 10^1 y 10^2 y, de todos ellos, se obtuvo un promedio para cada película. En algunos casos, se determinó, además, el promedio entre varias películas del mismo tipo. Todo lo anterior se realizó para cada película.

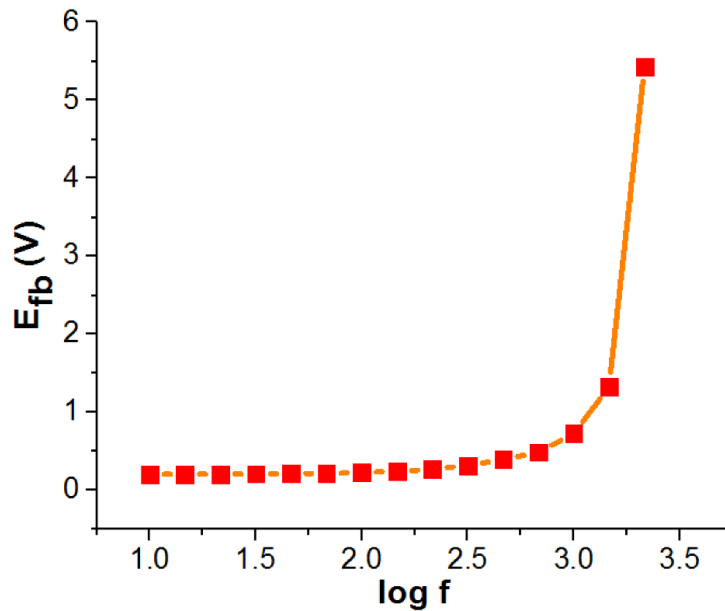


figura 4-17. Identificación de la frecuencia característica.

En la figura 4.18 se muestran los valores de absorbancia para las películas continuas y pulsadas. Ambas indican una absorción máxima alrededor de 350 nm, el cual es característico del Cu_xS y, a longitudes de onda mayores existe una disminución. En los experimentos de Ke Meng et al [5], además de electrodepositar a 10 min por EDC, muestran un espectro de absorbancia del Cu_2S sobre FTO que decrece exponencialmente de altas a bajas longitudes de onda, teniendo una amplia absorbancia entre 350 y 450 nm y el resto del espectro permanece constante. Se le atribuye en parte este comportamiento por la película tan delgada que obtuvieron. En nuestro caso, en donde el tiempo de electrodeposición fue menor, se observa claramente un pico que alcanza un máximo y el borde de absorción es distinguible para ambas técnicas, siendo el pico de absorción ligeramente más fino por EDC que por EDP. Se observa que no existe una tendencia en cuanto a la absorbancia y la cantidad de materia en las películas por EDC (fig. 4.18 izquierda). En contraste, las EDP sí presentaron una dependencia con el tiempo empleado para la deposición, obteniéndose un incremento en la absorbancia conforme se incrementó el tiempo de depósito (fig. 4.18 derecha). Por otra parte, a pesar de que los espectros son muy parecidos, el borde de absorción es diferente y, por lo tanto, el band gap. Esto se corroboró aplicando la función Kubelka-Munk, con la cual se determinó el valor de la brecha prohibida de cada muestra.

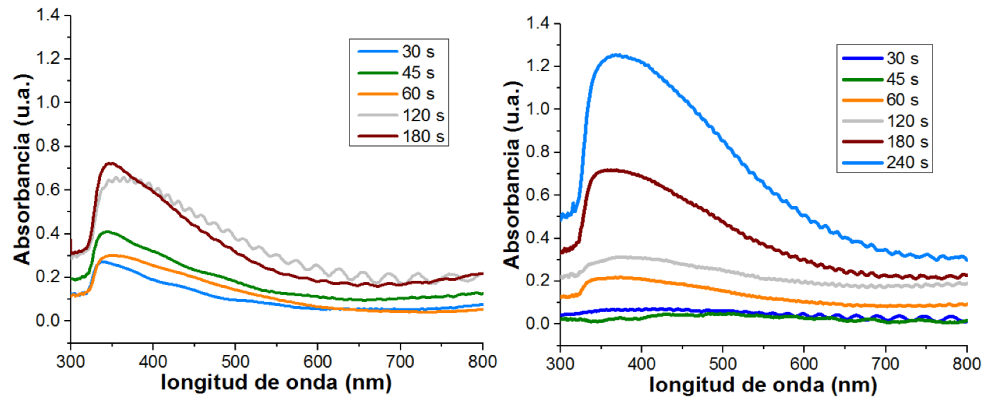


figura 4-18. Espectro de absorción de las películas sintetizadas por EDC (izquierda) y EDP (derecha).

Típicamente el band gap de Cu_2S se encuentra entre 1.1 - 1.5 eV y para CuS de entre 1.9-2.2 eV. Como se muestra en la tabla 4.1, los valores promedio de band gap derivados de los espectros de absorción de las películas obtenidas se encuentran dentro de estas regiones para cada técnica, es decir que, mediante la EDC se encontraron valores que podrían indicar la presencia de CuS y, para EDP, de Cu_2S . Pero ya que, como se mostró en el análisis composicional (XPS), ambas especies tienen la misma estequiometría (Cu_2S) y no se encontró la presencia de óxidos, los cuales tienen band gap muy similares a los calcogenuros de cobre (CuO 1.2 eV y Cu_2O 2.1-2.2 eV [59] [13]). Además, también la estructura cristalina fue la misma para ambas técnicas. Y. Zhang et al [18] en su estudio sobre diferentes tamaños de partículas de Cu_xS muestra una relación entre esta propiedad y el tamaño del band gap, siendo este un valor menor a menores tamaños de partícula y mayor a tamaños de partícula grande. Además, se ha encontrado en algunos casos que el tamaño de partícula influye más en el espectro de absorción que la estequiometría debido al efecto Moss-Burstein. Por lo tanto, tomando en cuenta todo lo anterior, esto podría explicar los valores encontrados en la tabla 4.1.

Tabla 4-1. Valores de band gap de las películas de Cu_xS obtenidas por EDC y EDP de cobre

Tiempo de electrodeposición (s)	Band gap (eV)	
	Cu_xS	Cu_xS
	E. Continua	E. Pulsada
15	2.5	1.5
30	2.1	1.3
45	1.9	1.6
60	1.8	1.4
75	1.5	1.2
120	1.9	1.1
180	2.2	1.8
240	----	1.5
Promedio	2.1	1.4
s	0.2	0.2

Con los valores anteriores de banda de valencia (derivados de las mediciones de Mott-Schottky) y el band gap, se construyó un diagrama de bandas (fig. 4.19). Se puede observar que independientemente del método de depósito, la banda de conducción del Cu_xS no tiene suficiente energía para llevar a cabo el primer paso que se conoce de la reducción de CO_2 , pero, en todos los casos, el valor de energía para la reducción de agua se encuentra entre la banda de valencia y de conducción, lo que nos indica que es factible llevar a cabo esta reacción con el material obtenido.

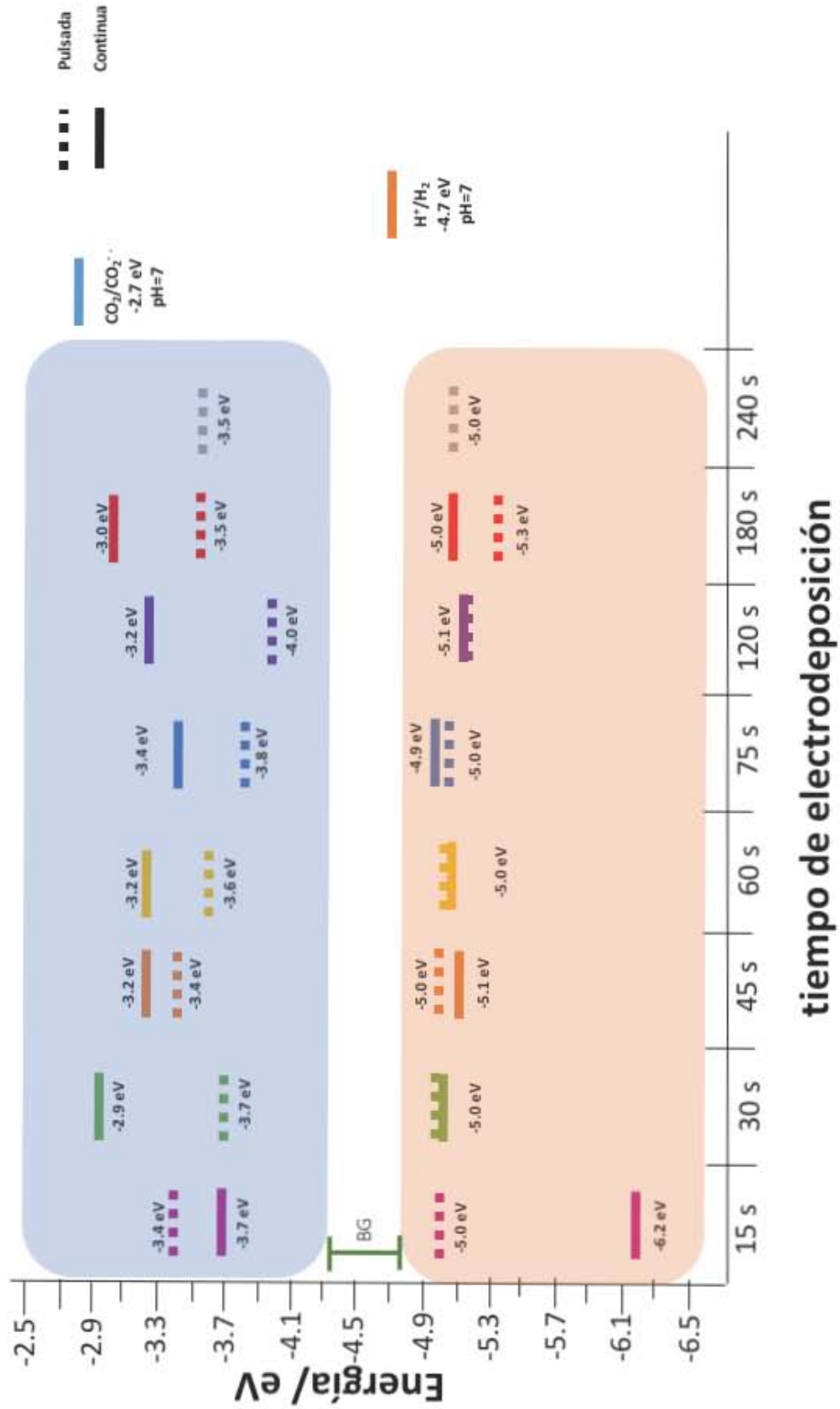


figura 4-19. Posición energética de las bandas de valencia para los diferentes tiempos de EDC y EDP.

Para conocer si, además la absorción se absorbe de manera uniforme por las películas y conocer si existía alguna diferencia entre cada método, se midieron los espectros de absorbancia en diferentes puntos de la película dentro de un área de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$. en la figura 4.20 se muestra la comparación de barridos de absorbancia a 400 nm entre dos películas que mostraron el mejor desempeño en la medición de fotocorrientes, para cada metodología de electrodeposición. Además de observar que la película por EDC tiene menor absorbancia a esta longitud de onda, como se esperaba del espectro de absorción (fig. 4.18) la distribución de la absorción es menos homogénea. Además del band gap, esto pudo haber influido en el desempeño fotoelectroquímico ya que la película por EDP tuvo mayor fotocorriente, mayor absorción de luz y, una distribución de esta más homogénea.

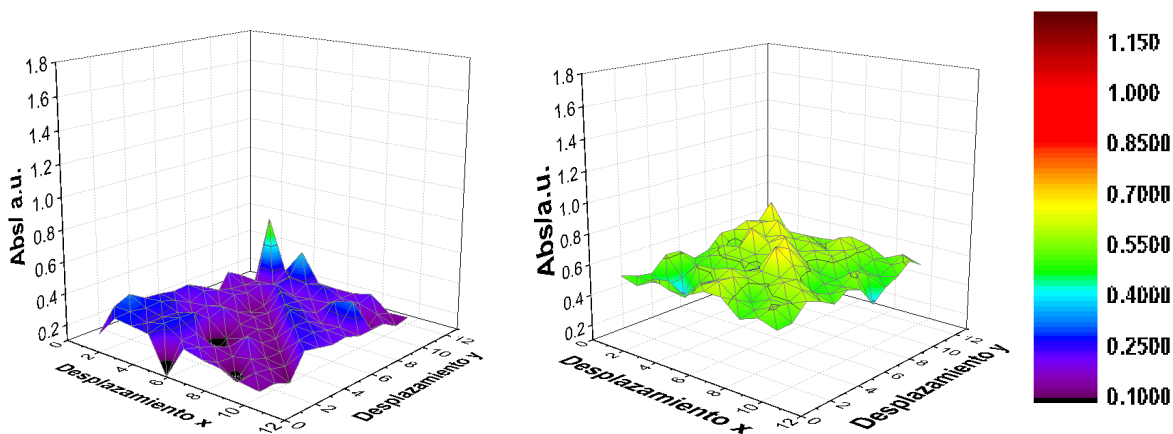


figura 4-20. Barrido de absorbancias a 400 nm de película de Cu_xS a 180 s de EDC (izquierda) y película de Cu_xS a 240 EDP (derecha).

Con todo lo anterior se puede decir que los cambios morfológicos en la formación de Cu_xS , la homogeneidad en la superficie, el tamaño de partícula y la cantidad de material depositado debido al empleo de un programa de pulsos de potencial son las responsables del mejoramiento de desempeño que han presentado las películas. Por lo tanto, ya que la película sintetizada por EDP de cobre a 240 s mostró mejor desempeño fotoelectroquímico, mediante esta técnica se realizaron tratamientos posteriores para modificar la película y buscar una mejora en cuanto a fotocorriente y estabilidad.

Películas de Cu_xS modificadas

Ya que el TiO_2 se forma arriba de 100°C y las estructuras cristalinas a temperaturas mayores [60], para conocer su efecto sobre el calcogenuro de cobre, se calcinaron películas de Cu_xS por EDP a 240 s a las mismas temperaturas pero sin este compuesto, por lo tanto, para comparar las fotocorrientes, se realizaron pruebas de cronoamperometría igualmente a $-0.25\text{ V vs Ag/AgCl}$ y de esta manera comparar la influencia del tratamiento con las películas con el desempeño fotoelectroquímico. En la figura 4.21 se muestran las fotocorrientes obtenidas para las películas calcinadas de Cu_xS (izquierda) y las modificadas con TiO_2 (0.1 M de isopropóxido de titanio) a diferentes temperaturas (derecha). Las películas de Cu_xS muestran una tendencia ya que incrementan la fotocorriente al incrementar la temperatura, aunque a 400°C comienza a aparecer cierta inestabilidad debido a que se observan los picos de corrientes menores en valor absoluto a la corriente de equilibrio. Las películas con una capa de TiO_2 muestran, de igual forma, una tendencia al incrementar la temperatura. A 100°C no se observa una mejora en cuanto a la fotocorriente, pero sí en tiempo de respuesta, aunque a partir de 300 y 400°C la corriente es mayor comparada a sus homólogas sin TiO_2 . Cabe resaltar que la corriente en la luz va decreciendo a través del tiempo para estas películas. Aún con esto, la corriente es mayor que las que Cu_xS únicamente calcinadas.

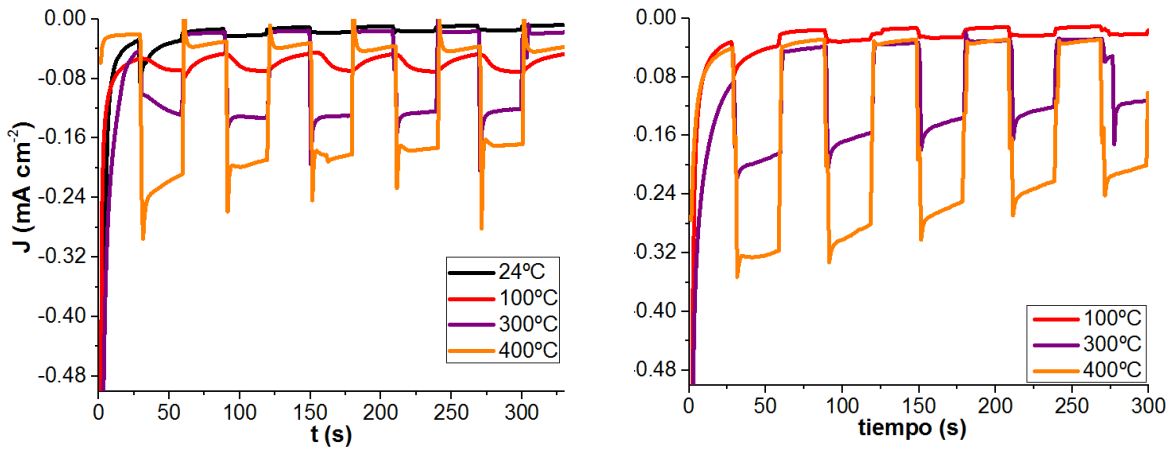


figura 4-21. Cronoamperometría con iluminación interrumpida Cu_xS a diferentes temperaturas de calcinación (izquierda) y Cu_xS con una capa de TiO_2 a 0.1 M (derecha) a diferentes temperaturas de calcinación (derecha).

En la figura 4.22 se observa que todas las películas muestran un comportamiento tipo-p, aun cuando tienen una capa delgada de TiO_2 en su superficie, ya que el potencial cambia hacia valores mayores debido a la acumulación de huecos en la superficie. Sin embargo, hay cambios en la polarización de los fotocátodos de Cu_xS (fig. 4.22 izquierda) al momento de iluminar de acuerdo a la temperatura a la que fueron calcinados. El fotopotencial parece incrementar de igual manera con la temperatura, aunque la respuesta no es igual de rápida en todos los casos. Se puede ver que a 100°C el potencial al iluminar no regresa al equilibrio al interrumpir la luz, lo cual indica claramente una degradación del material. Se observa una ligera tendencia ya que al incrementar la temperatura de calcinación se incrementa el fotopotencial, siendo la de 400°C la que tiene un mayor cambio al iluminar.

En las películas recubiertas (fig. 4.22 derecha) parece seguir siendo predominante el carácter tipo-p de los calcogenuros a pesar del acoplamiento con TiO_2 (tipo-n). La que mostró menor fotopotencial fue la de 100°C. y no existe gran diferencia entre 300 y 400°C de calcinación. A pesar de que las películas con TiO_2 mostraron menor fotopotencial respecto a las que únicamente se calcinaron; sin embargo, esto no necesariamente representa que haya menor acumulación de huecos, y, por lo tanto, que se transfieran menos electrones.

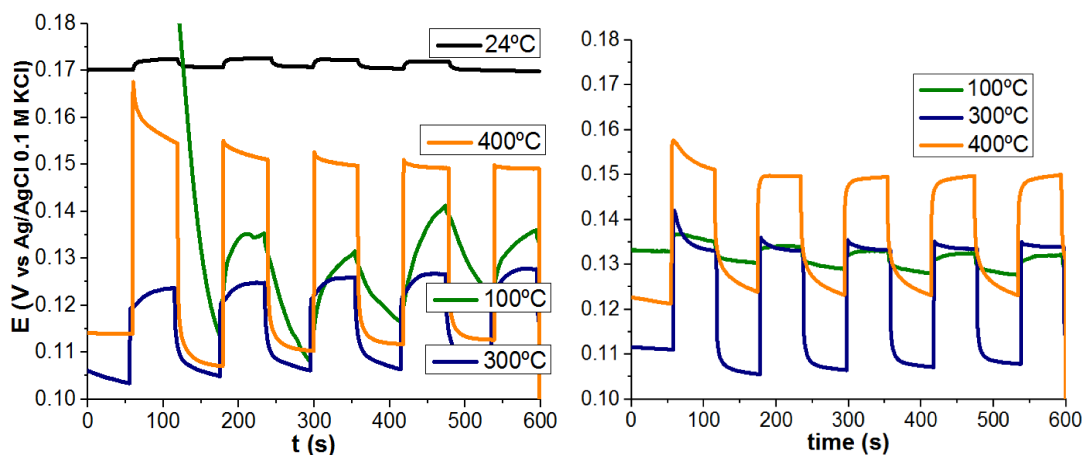


figura 4-22. Cronopotenciometría con iluminación interrumpida de Cu_xS a diferentes temperaturas de calcinación (izquierda) y Cu_xS con una capa de TiO_2 a 0.1 M a diferentes temperaturas de calcinación (derecha).

Se puede observar en los espectros de absorción (fig. 4.23) que, en la mayoría de los casos, se conserva el máximo de absorción en 350 nm que se tenía con las películas de Cu_xS por EDC y EDP sin tratamiento. Las películas de Cu_xS calcinadas (fig. 4.23 izquierda) conservan una forma similar, aunque comienza la aparición de un “hombro” alrededor de 450 nm y su absorción aumenta conforme a la temperatura de calcinación. Esto no ocurre en los espectros de las películas con TiO_2 ya que a 300 y 400°C se tienen absorbancias similares; no obstante, a longitudes de onda mayores, la película calcinada a 300°C presenta mayor absorción, indicando que su band gap es menor. Podemos correlacionar la disminución del band gap con el hecho de que existe la presencia cobre con menor estado de oxidación, en cambio a 400°C ya tiene todo el cobre oxidado a Cu^{2+} . Estas, además muestran varios picos juntos que podrían verse como una meseta entre 350 y 500 nm y relacionarse con la presencia de otras especies, además de que tienen absorciones menores. Vale la pena resaltar el hecho que, aunque los máximos se conservaron, el valor de absorbancia disminuyó, por lo que se puede decir que la capa de TiO_2 sobre las películas funciona como capa reflejante.

Sin embargo, es claro que las películas de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ pueden aprovechar de mejor manera la luz visible, lo que se vio reflejado en el aumento de las fotocorrientes al iluminarse con una lámpara de Xe en comparación con la obtenidas con las películas de Cu_xS ; por otra parte, el incremento también pudo estar relacionado a

un mejoramiento en la separación de los portadores de carga fotogenerados, propiciado por la película de TiO_2 .

Cabe mencionar que las absorbancias son valores promedio de las absorbancias tomadas en varios puntos de la película. Es decir, se realizó un barrido en diferentes regiones y de esto se tomó un promedio y, además, en algunos casos se tomó el promedio con más de una muestra.

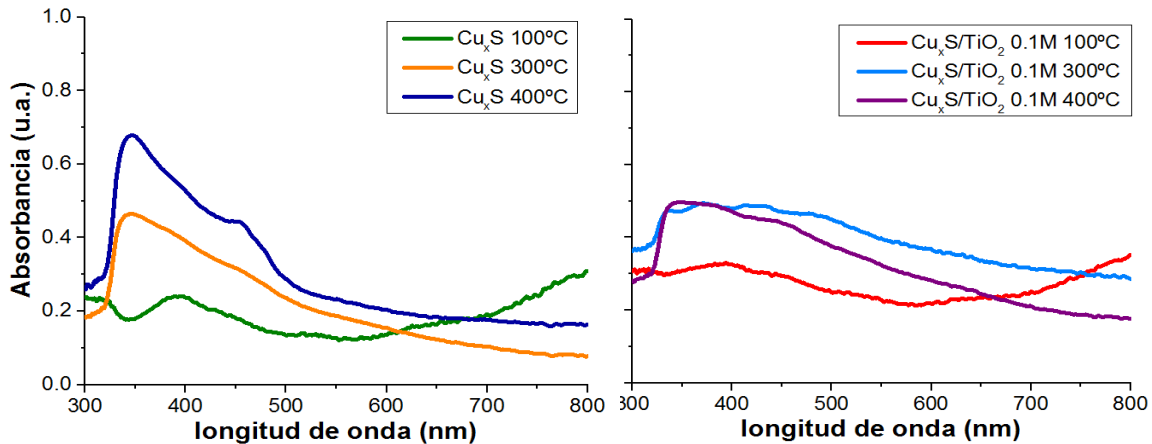


figura 4-23. Espectro de absorción promedio de Cu_xS (izquierda) y Cu_xS con una capa de TiO_2 a 0.1 M (derecha) a diferentes temperaturas de calcinación.

Para conocer la influencia de la uniformidad de la absorbancia de las películas sobre las fotocorrientes se realizó un barrido de absorbancias sobre un área mediante la misma metodología que las películas de Cu_xS sin modificar. En la figura 4.24 se muestra esta absorción, nuevamente, a una longitud de onda de 400 nm que corresponde al inicio de la región del espectro visible. La absorbancia de las películas no coincide del todo con el espectro de la figura 4.23 ya que de estos barridos no se realizaron réplicas de todas las películas. Curiosamente se observa una tendencia notable entre la temperatura y la absorbancia, también es claro, que, al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, lo hace la homogeneidad en la absorbancia tanto en las películas de Cu_xS como de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$. Por otra parte, las películas de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ mostraron una mayor absorbancia a 400 nm, indicando que éstas aprovechan de mejor manera el espectro de la lámpara de Xe, y por esto se obtuvieron mayores fotocorrientes y mejor estabilidad con el tiempo de iluminación (ver fig. 4.21).

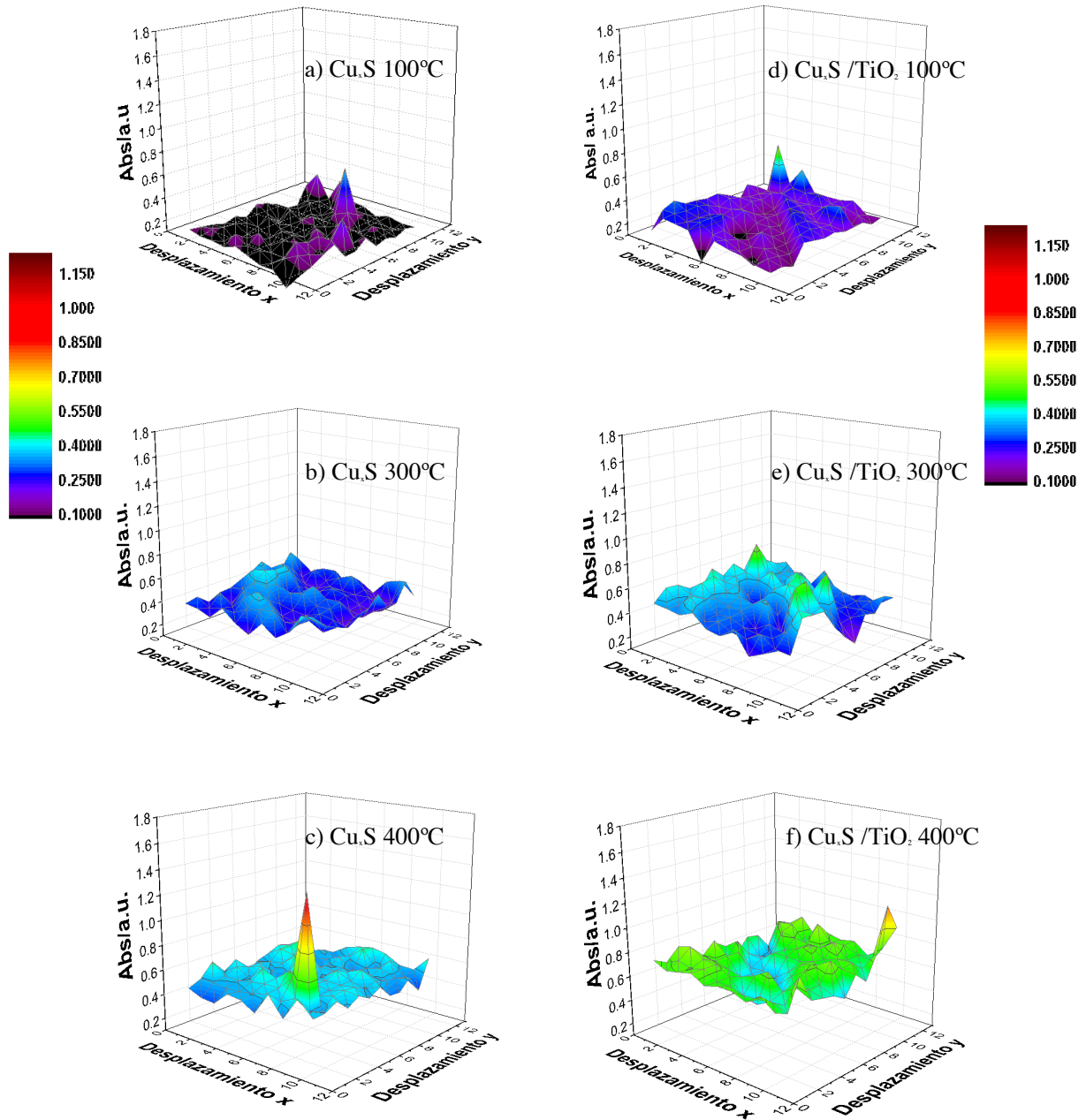


figura 4-24. Absorbancia a 400 nm de la superficie de las películas de Cu_xS y Cu_xS/TiO_2 0.1 M calcinadas a diferentes temperaturas

Como observó Soo-Yong Lee et al. [61] en su estudio del Cu_xS a diferentes temperaturas entre 100 y 400°C, la influencia de la calcinación sobre las películas conlleva a un cambio estructural y ello pudo ocasionar un cambio en la absorbancia. Los patrones de rayos X (fig. 4.25) confirman el cambio en la estructura cristalina. Pero, curiosamente, no se encuentra ninguna estructura de Cu_2S (Digenite y Djurleite) como obtuvo Soo-Yong, en donde incluso a 400°C

observaba en gran intensidad su señal. Ignorando los picos más intensos que corresponden a SnO_2 como se había encontrado anteriormente, se observa que se conservan ciertos picos que se encontraban en las películas de Cu_xS por EDC y EDP sin tratamiento (fig. 4.11), y, a medida que se incrementa la temperatura, estos van desapareciendo y comienzan a aparecer nuevos que, de igual forma incrementan conforme a la temperatura. La calcinación a 100°C no tuvo un efecto en la estructura ya que, únicamente se observa la presencia de CuS (Covellite) que se encuentra en las películas sin calcinar, aunque, por el ancho del pico, parece existir un pico de Cuprita superpuesto con la casiterita (SnO) en $\sim 36^\circ 2\theta$. En donde sí se coincide con los reportes de Soo-Yong Lee es en la aparición de fases debidas a la formación de óxidos de cobre I y II, cuyos picos crecen con la temperatura. En 300°C , además, se comienzan a observar picos correspondientes al óxido de cobre CuO (PDF 89-5895), el cual se conserva a 400°C y, además, se tienen estructuras que corresponden a otros óxidos de cobre I y II como Cu_2O (Cuprita PDF 05-0667). No se lograron identificar todas las fases presentes, pero entre ellas se cree que, como encontró Yong Lee, está una fase atribuida a CuSO_4 que muy razonablemente pudo haberse formado por la oxidación en la calcinación. Young Lee hace un estudio electrocatalítico sobre las películas calcinadas de Cu_xS y encontró, precisamente, que, al incrementar la temperatura y la cristalinidad, la actividad catalítica incrementaba con estos, lo que se puede observar claramente en las fotocorrientes que se obtienen en la figura 4.21. Aunque él encuentra que a 300°C se tiene la mejor actividad ya que a 400°C se encuentran muchas especies de óxidos de cobre que disminuyen esta, aunque en nuestro caso no es así, al contrario, incrementa.

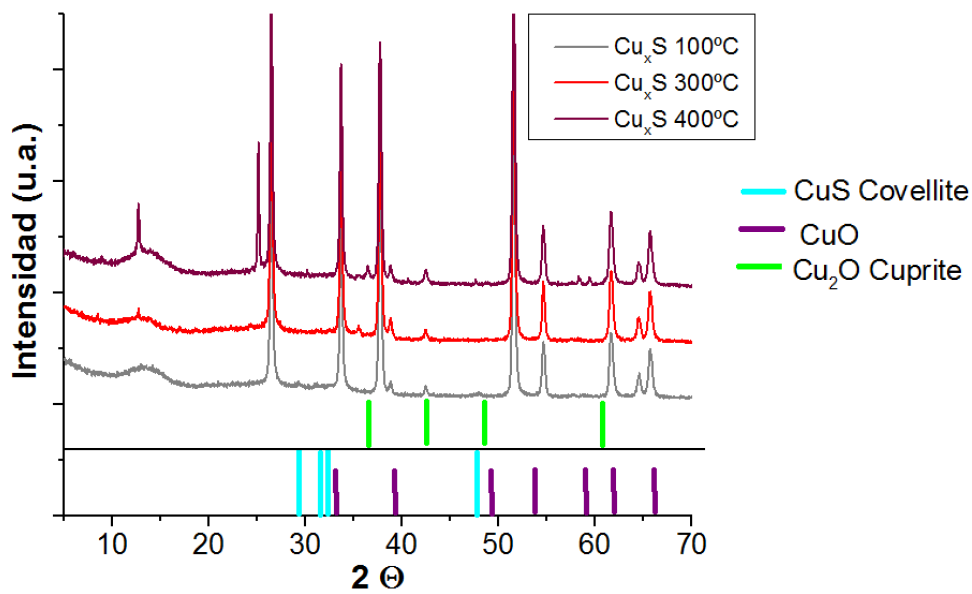


figura 4-25. Patrones de difracción de rayos X para las películas de Cu_xS y $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ a diferentes temperaturas de calcinación.

Los patrones de difracción de las películas de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ tratadas a 100°C (fig. 4.26), se asemejan a los de las películas de Cu_xS sin calcinar y a 100°C (figs. 4.11 y 4.25), pero, además, curiosamente se tiene la presencia de Cu_2S (PDF 02-1292), con lo cual podría pensarse que el TiO_2 favorece a esta formación por lo que, además de actuar como protector para la fotocorrosión, sugiere que éste evita que el Cu_xS se oxide por completo, manteniendo las especies sulfuradas de Cu. A 300°C con el recubrimiento de TiO_2 se encuentran especies similares a su película homóloga como Cu_2O (Cuprita PDF 05-0667) y CuO (PDF 89-5895), y se encuentra la aparición de una estructura diferente de óxido de cobre CuO (PDF 78-0428), además de $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$. A 400°C se tiene una amplia mezcla de todos los compuestos mencionados, pero, sobre todo, óxidos. Además, se distinguen 3 fases cristalinas adicionales a las del FTO, las cuales corresponden a las diferentes especies que se consideran contaminantes, formando especies con el cobre y que se fueron agregando debido a los diferentes tratamientos. Se puede decir de igual forma que para las películas sin tratamiento, que la contribución amorfa es muy pobre debido a las señales tan definidas y la línea base tan clara. Cabe resaltar que, el hecho de que no se observara alguna fase del TiO_2 no necesariamente indica que no se haya formado, sino que, muy probablemente, debido a la concentración tan baja usada

del precursor (0.1 M de isopropóxido de titanio), esta cantidad se encuentra por debajo del límite de detección del equipo de rayos X. Estos resultados se discutirán con más detalle más adelante.

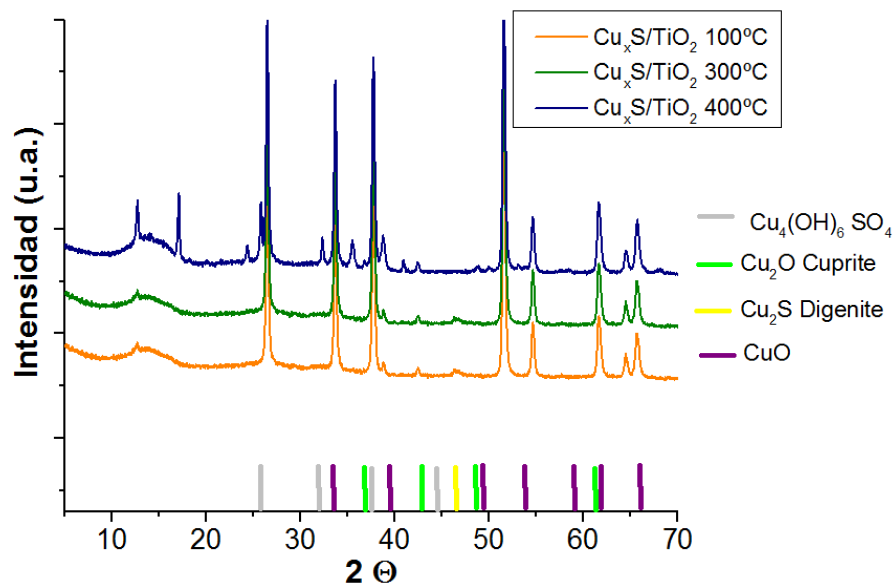


figura 4-26. Patrones de difracción de rayos X para las películas de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ a diferentes temperaturas de calcinación.

Una vez demostrada la influencia del TiO_2 en cuanto a la fotocorriente, se probó la respuesta a diferentes concentraciones de precursor isopropóxido de titanio para la formación de esta película sobre el Cu_xS , manteniendo la temperatura de calcinación seleccionada de los experimentos anteriores a 400°C. Se observa en la figura 4.26 que a todas las concentraciones se tiene el mismo fenómeno que en la figura 4.21 (derecha) en donde la fotocorriente va decreciendo con los ciclos. La fotocorriente del Cu_xS incluso disminuye cuando la película de TiO_2 a 0.001 M de precursor. A 0.01 M se obtiene la mayor fotocorriente; sin embargo, muestra fotocorrosión después de algunos ciclos, además de decrecer más rápido que cuando la película de TiO_2 se forma a partir de la disolución a 0.1 M.

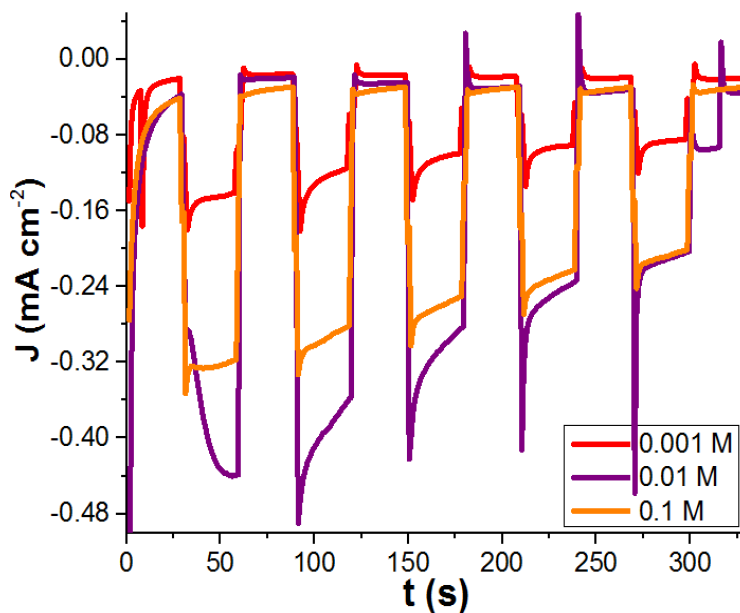


figura 4-27. Cronoamperograma a corriente interrumpida de las películas de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ a 400°C a diferentes concentraciones del precursor de TiO_2

En los estudios de EIS, en el diagrama de Bode (fig. 4.29) se observa que las propiedades electroquímicas de las películas modificadas son muy diferentes a las que no fueron tratadas, ya que, además de que estas últimas presentan un solo proceso y las frecuencias a las que se observa son muy bajas (ver fig. 4.14). En cambio, todas las presentadas en la figura 4.29 comienzan a desfasarse a frecuencias menores, todas en el mismo valor (10^3 Hz) y presentan dos procesos a 10^2 y a 10^{-1} Hz. El segundo proceso es más marcado en la película calcinada a 400°C que el primero. Esto se revierte en las películas de TiO_2 , que tienen respuestas muy semejantes, pero con diferentes ángulos de desfaseamiento.

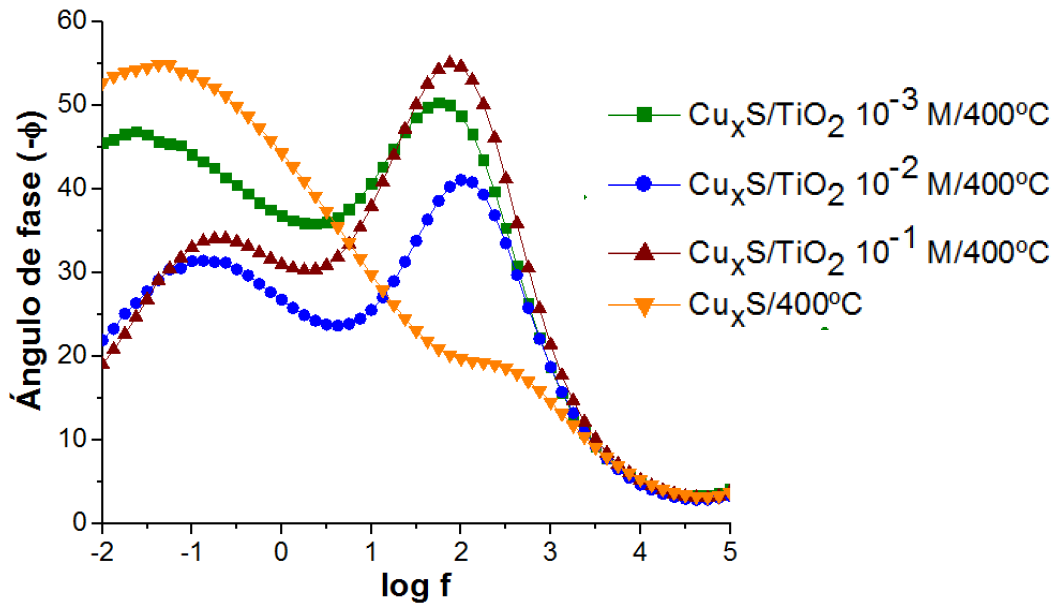


figura 4-28. Diagrama de Bode para las películas de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ a diferentes concentraciones de precursor de isopropóxido de titanio y Cu_xS a 400°C .

Nuevamente se midió el espectro de absorción de las películas con diferentes concentraciones de TiO_2 (fig. 4.29) y se encontró que la absorbancia aumenta conforme a la concentración. Cabe mencionar que la película con una concentración de 10^{-3} M a simple vista parecía dañada. A pesar de que se sintetizaron varias películas siempre se encontró el mismo resultado. Se observa la aparición del “hombro” que se encontró en la figura 4.24 en 450 nm, el cual es menos intenso a 10^{-2} M. Esto parece indicar que la temperatura favorece la formación de una especie cuyo máximo de absorción está en 450 nm y que esta, además, es favorecida con la adición de TiO_2 e incrementa con su concentración. Esta posiblemente es la fase que aparece gradualmente en los patrones de rayos X de la figura 4.26.

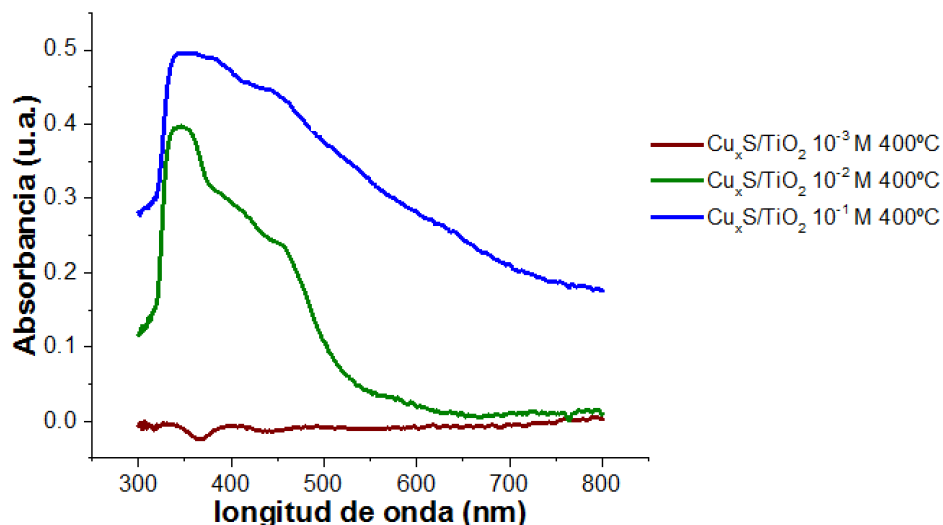


figura 4-29. Espectro de absorción del $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ calcinado a 400°C a diferentes concentraciones

Los Mott-Schottky mostraron una pendiente negativa al igual que las películas de Cu_xS ; mostrando nuevamente el carácter tipo-p, y con lo cual se determinó la posición de la banda de valencia. En el caso de la determinación del TiO_2 , los barridos de potencial se realizaron hacia valores negativos y se encontró que este material efectivamente es un semiconductor tipo n con una pendiente positiva en la región lineal de la curva Csc^{-2} vs E, por lo que el valor de flat band determinado es un indicativo de la posición de su banda de conducción.

De los espectros de absorción de la figura 4.29 se determinó nuevamente el band gap y con esto se obtuvo el siguiente diagrama de bandas (fig. 4.30). La posición de la banda de conducción del Cu_xS a 400°C se encuentra ligeramente debajo de la energía necesaria para el primer paso de reducción de CO_2 ; sin embargo, la energía de reducción del agua se encuentra en medio de las bandas de valencia y de conducción de todos los materiales. La única posición de la banda de conducción que no se pudo determinar fue la de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 10^{-3} M a 400°C ya que el espectro de absorción es muy poco confiable para determinar el band gap y así posicionar esta. Las bandas de valencia para 10^{-2} y 10^{-1} M tienen el mismo valor, pero la banda de conducción de 10^{-1} M se encuentra 0.5 eV que la de 10^{-2} M . El valor de la banda de conducción obtenido para el TiO_2 resultó entre las posiciones de las bandas de valencia y conducción de los materiales con Cu_xS . Esto puede dar una idea del

cambio en las bandas del Cu_xS y TiO_2 al acoplarse ya que, como se observa, tanto la banda de conducción y de valencia de las especies acopladas está entre el Cu_xS y el TiO_2 . El esquema de bandas, es muy similar al propuesto por S. Khanchandani et al [16] en el que la posición de la banda de conducción del TiO_2 se encuentra en medio de la banda de valencia y conducción del CuS . Este autor realizó un estudio sobre fotocátalisis en suspensión acuosa con dos arreglos similares, en los cuales el TiO_2 se encuentra como sustrato y el CuS recubre a este. Menciona, además, que, el acoplamiento de estos compuestos puede ser contraproducente si existe poco contacto entre el recubrimiento sobre la interfaz CuS/TiO_2 y esto disminuye la eficiencia de la separación de los acarreadores de carga foto inducidos.

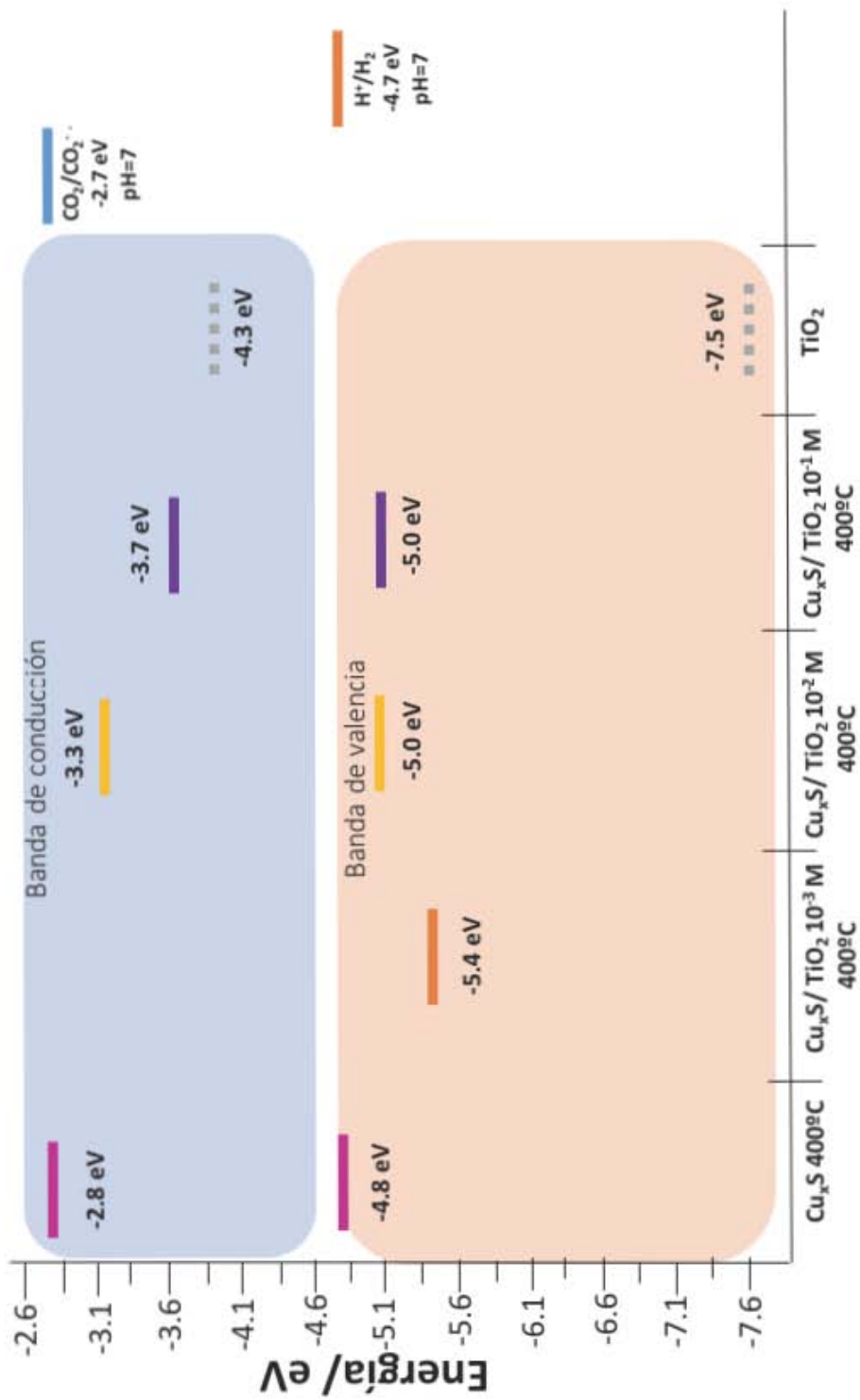


figura 4-30. Diagrama de bandas en escala absoluta de las películas de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ a 400°C a diferentes concentraciones y se incluye la posición de las bandas de Cu_xS calcinado a 400°C

Ya que la película a 0.1 M presentó buenas corrientes y, además estabilidad, se eligió esta como se realizaron pruebas a tiempos más largos con luz interrumpida junto con la película de Cu_xS calcinada a 400°C (fig. 4.31). La película únicamente con Cu_xS muestra una mayor caída de corriente durante los primeros instantes de la medición en oscuridad, lo cual indica una contribución principalmente asociada a corrientes capacitivas, contrario a la película recubierta con TiO_2 que presenta una mayor contribución de corriente faradéica. En ambas películas la iluminación causa un considerable incremento de la corriente generada, debido a la reducción de H_2O , sin embargo, la película de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ registra valores considerablemente mayores que la de Cu_xS . No obstante, en ambos casos la corriente cae después de 10 min, pero la película modificada con TiO_2 siempre muestra mayor fotocorriente. Desafortunadamente, los picos de corriente que se forman al interrumpir o iniciar la iluminación evidencian que en las dos películas se presenta fotocorrosión. Esto se le atribuye principalmente a un recubrimiento poco uniforme del TiO_2 , por lo que gran parte de Cu_xS en estas películas se encontraba expuesta, por lo que son susceptibles a oxidarse. Aunque la película de TiO_2 logró mejorar el desempeño de la película de Cu_xS al disminuir la recombinación de la película y permitir un mayor aprovechamiento de los fotones de menor energía al mantener el azufre en la estructura de la película después de la calcinación, aún es necesario optimizar la metodología empleada para la deposición de esta película con la finalidad de lograr un recubrimiento uniforme que efectivamente brinde protección a la película interna cuando se encuentra iluminada.

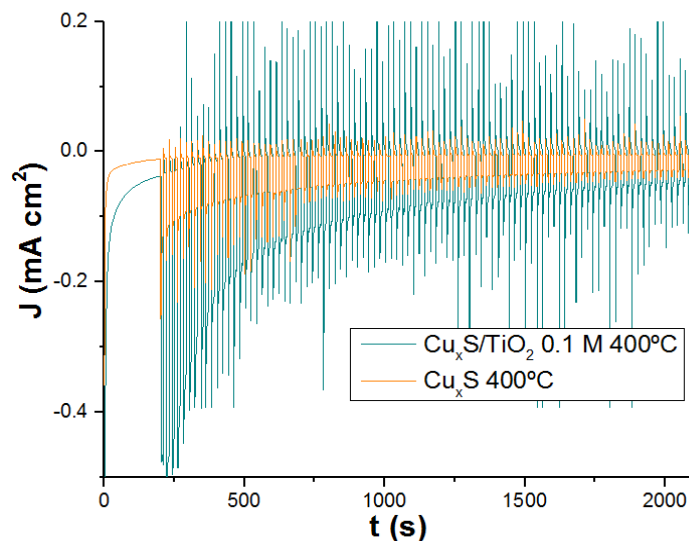


figura 4-31. Cronoamperometría lineal con luz interrumpida a -0.25 V de las películas con mejor desempeño; Cu_xS y $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M a 400°C . 1 M de KClO_4

Se estudió por voltamperometría lineal con luz intermitente (fig. 4.32) el comportamiento de las películas en donde además se compara con la película de Cu_xS por EDP sin tratamiento. En este se puede observar que la película con Cu_xS por EDP sin ningún tratamiento muestra un comportamiento semejante en la oscuridad y la corriente aumenta al iluminar, además las corrientes observadas son únicamente debido a la reducción de agua. En el caso de las películas tratadas, muestran la existencia de un proceso que únicamente ocurre con la iluminación en una región entre -0.4 y 0.0 V. Lo cual explica el comportamiento en un inicio de las pruebas largas (fig. 4.31) ya que el potencial utilizado se encuentra dentro de esta región al pasar el tiempo la corriente cae y llega a estabilizarse en ambos casos.

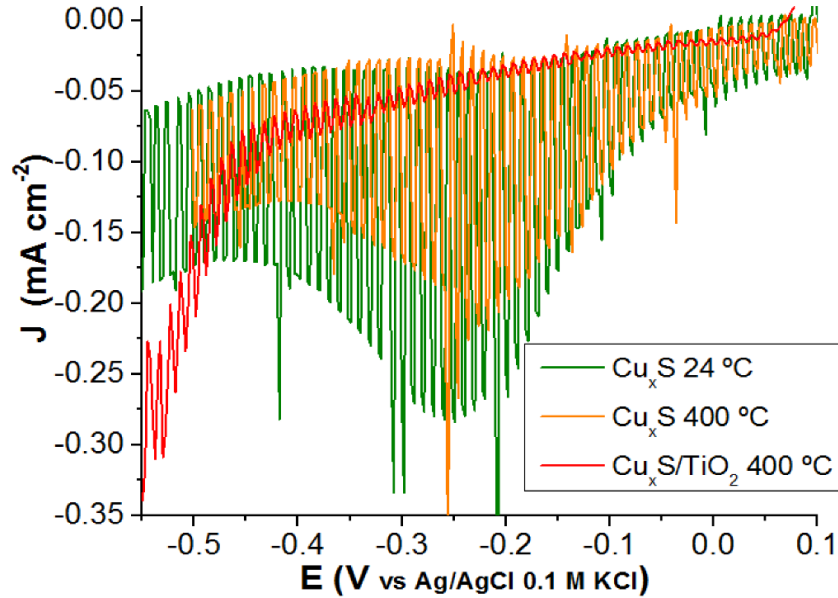


figura 4-32. Voltamperometría lineal con luz interrumpida de las películas con mejor desempeño fotoelectroquímico. 0.1 M de KClO_4 a 1 mV/s.

A pesar de que el band gap y los espectros de absorción de las películas indican que los materiales absorben la luz en la región del visible, esto no es prueba suficiente para decir que la fotocorriente que tiene es debido a fotones de baja energía, por lo que las mediciones de fotocorriente espectral nos dan información más detallada sobre las longitudes de onda específicas a las que se tiene realmente un incremento en la fotocorriente. Por ello, se realizó un barrido espectral mientras se registró la fotocorriente (fig. 4.33). Primeramente, se confirma el bajo desempeño de la película de Cu_xS sin modificar, ya que ni siquiera fue posible distinguir los picos de corriente al iluminar porque estos se encontraron dentro del ruido de la medición, es decir, debajo del límite de detección. En el caso de las películas modificadas, es muy notorio que la película con TiO_2 comienza a absorber con fotones de más baja energía (1.5 eV) en comparación a la de Cu_xS calcinada a 400°C que comienza a absorber 200 nm (2.0 eV) después, es decir, hay una diferencia energética de 0.5 eV. El resto del espectro es muy semejante, aunque en todas las longitudes de onda la película con el recubrimiento de TiO_2 tiene una mayor fotocorriente. Esto explica el incremento de las fotocorrientes para estas películas ya que aprovechan de manera efectiva gran parte del espectro de luz solar, lo que implica una mayor generación de portadores de carga fotoinducidos que son capaces de alcanzar la

disolución a través del TiO_2 , lo que significa que, además este compuesto, efectivamente ayudó a evitar la recombinación. De esta manera con menor energía es posible formar de H_2 , con menor energía.

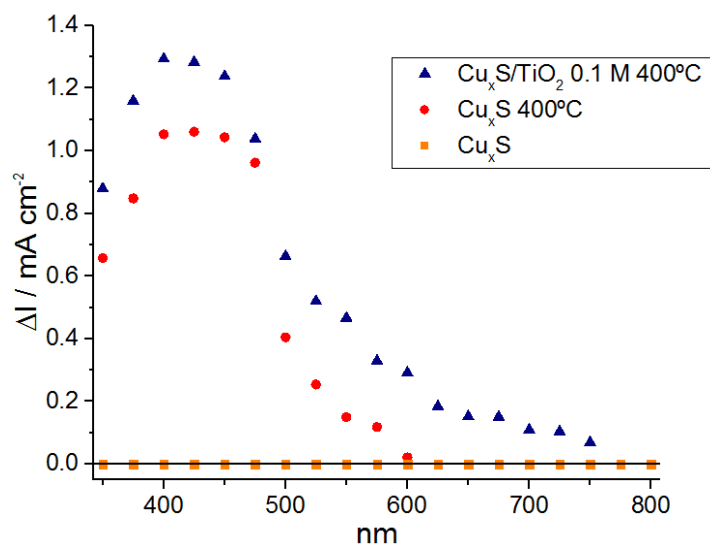


figura 4-33. Diagrama de bandas en escala absoluta de las películas de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ a 400°C a diferentes concentraciones y se incluye la posición de las bandas de Cu_xS calcinado a 400°C

Por último, se observó por microscopía SEM (fig. 4.34) la película de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M a 400°C. Esta muestra gran uniformidad de gránulos de $0.5 \mu\text{m}$ en las películas con pequeñas islas que son más notables en la figura 4.34 c y se encuentran algunas partículas de mayor tamaño sobre la superficie (fig. 4.34 a). Ya que únicamente se realizó SEM a esta película, se espera que las películas a otras concentraciones tengan una uniformidad y/o morfología semejante a esta. No obstante, vale la pena recalcar que la morfología observada en la figura 4.34 es similar a la obtenida para las películas de Cu_xS en la figura 4.20, lo que además indica que no hay variaciones considerables en la morfología de la película en presencia de TiO_2 .

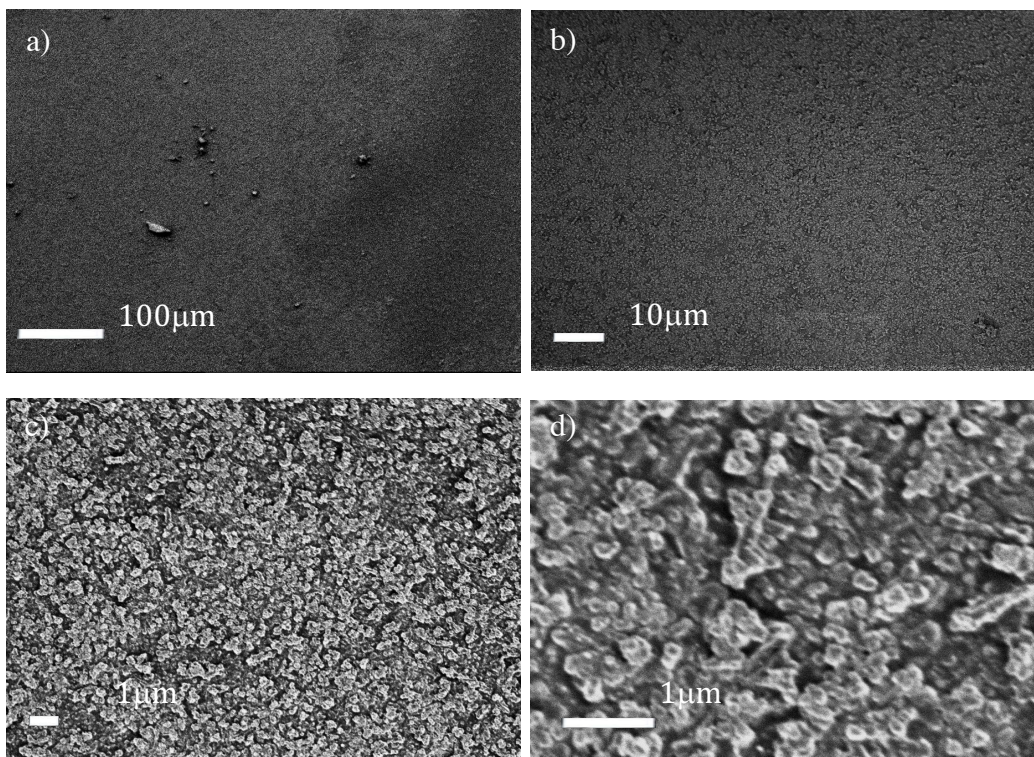


figura 4-34.SEM de la película de Cu_xS/TiO_2 0.1 M a 400°C

El EDS confirma la presencia de titanio, aunque en pequeña cantidad, y se observan los mismos elementos que en las películas de Cu_xS sin tratamiento (fig. 4.35). La relación Cu:S:Ti es de 57:18:24. Esto nos dice que, al menos en la región puntual en donde se tomó el análisis, el Ti se encuentra en mayor proporción incluso que el azufre lo que nos da una idea de su influencia de este compuesto sobre la fotocorriente. Aunque es preciso mencionar que por spin coating, metodología que se usó para la deposición del precursor de TiO_2 , no se tiene una distribución homogénea, por lo que, al tomarse la medición de EDS en una región puntual en el centro de la muestra, la probabilidad de encontrar a este en mayor proporción, es más grande.

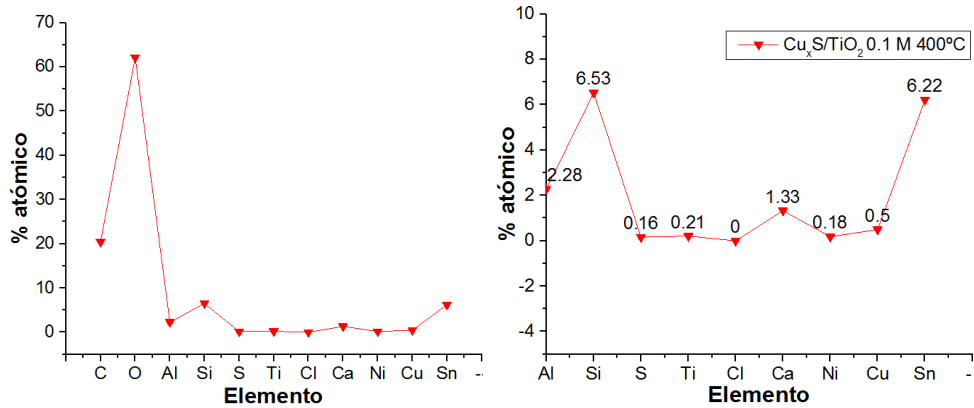


figura 4-35.EDS de la película de Cu_xS/TiO_2 0.1 M a 400°C

La composición por XPS de Cu_xS y Cu_xS/TiO_2 0.1 M calcinadas a 400°C se muestra en la figura 4.36 y 4.37. Primeramente, en la composición general (fig. 4.36) se muestran los mismos elementos en ambos casos y que en las películas sin tratamiento (fig. 4.17) con excepción del sodio que sólo aparece en la película de Cu_xS calcinada a 400°C, pero no se le considera como una contaminación y el TiO_2 , el cual también confirma su presencia.

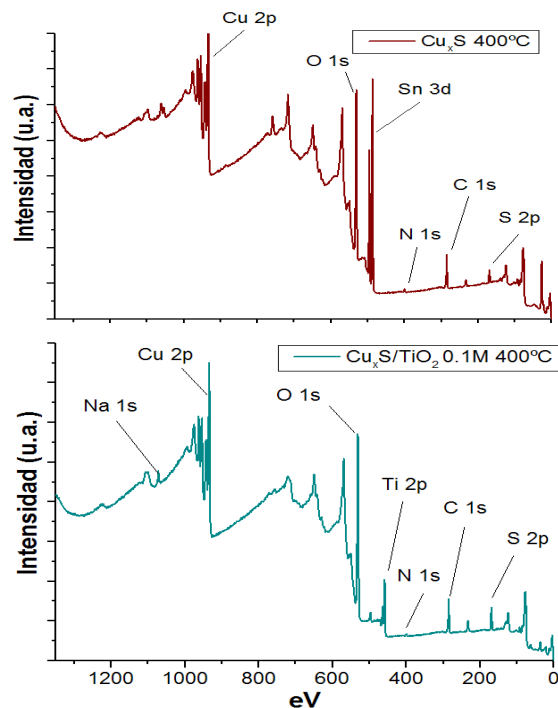


figura 4-36.XPS de las películas de Cu_xS y Cu_xS/TiO_2 0.1 M calcinadas a 400°C representativas de cada modificación realizada.

En el análisis por alta resolución (fig. 4.37) se muestran señales de Cu en donde aparece con un estado de oxidación I y II, este último que es muy claro por los satélites más definidos que en el caso de las películas sin calcinar, alrededor de 942 y 962 eV, su presencia confirma la formación de los óxidos como se observaba en los XRD (fig. 4.2 y 4.26).

Los óxidos de cobre se han usado también en la producción de combustibles solares, por lo que no se descarta que esta mezcla esté favoreciendo la conversión a H₂, así como su uso posterior en las pruebas de CO₂ [62]. En análisis de oxígeno muestra mayoritariamente la formación de carbonatos metálicos y óxidos en ~529 eV e hidróxidos metálicos en ~531 eV, posiblemente de la especie de Cu₂(OH)₆SO₄ que se encontró en XRD (fig. 4.26). El azufre se encuentra mayoritariamente en forma de sulfatos SO₄²⁻ alrededor de 170 eV, los cuales se pudieron haber formado por oxidación de azufre al ambiente y se observa con poca intensidad las señales de sulfuros (S²⁻) en 162-163 eV, lo cual nos dice que, a pesar de que en XRD no muestra estructura cristalina (fig. 4.27), este compuesto se conserva. Se confirma la formación del TiO₂ sobre la película mediante sus señales en 464 y 458 eV aunque, como se dijo antes, en XRD no se vio su presencia en una fase cristalina posiblemente porque se encuentra debajo del límite de detección del equipo.

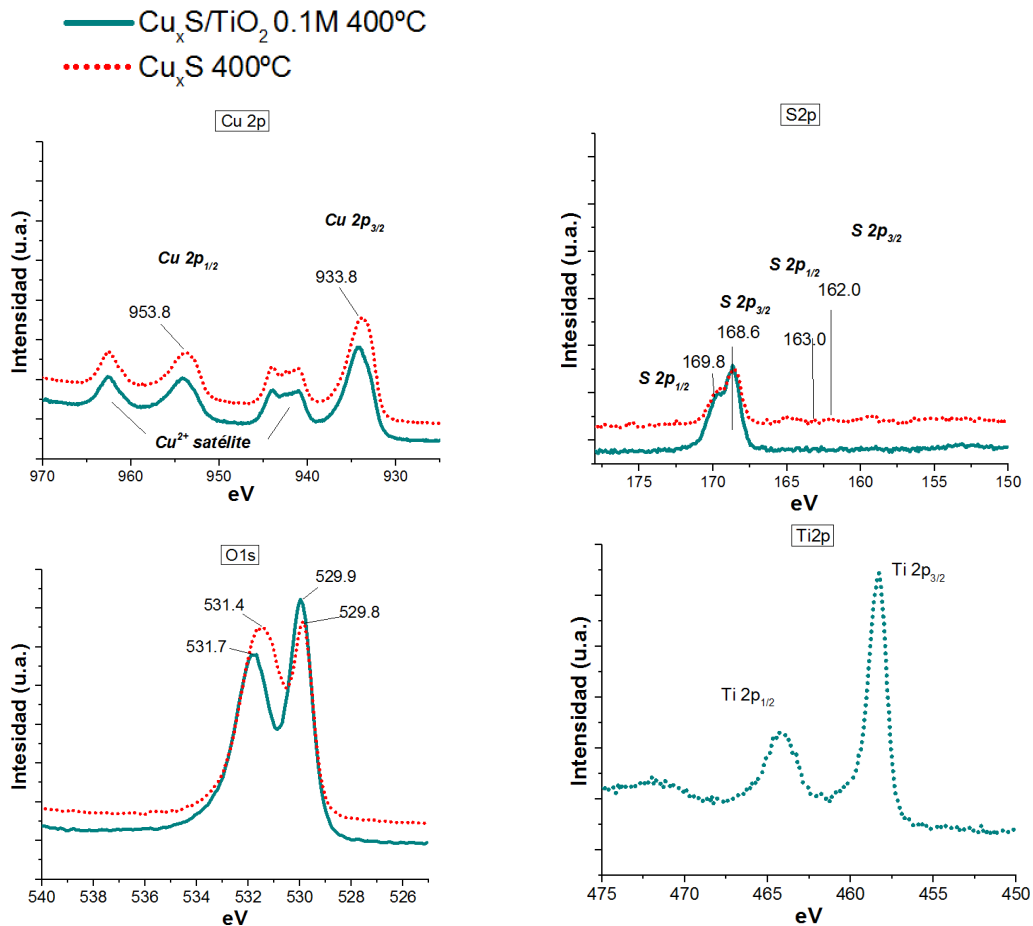


figura 4-37. XPS de alta resolución para las especies de Cu, O, S y Ti de las películas de Cu_xS y Cu_xS/TiO₂ 0.1 M calcinadas a 400°C.

Por lo visto, la calcinación de las películas ocasiona una aportación de nuevas especies químicas que contribuyen a la mejora del desempeño fotoelectroquímico y este incrementa con la temperatura de calcinación, con la cual también incrementa la cantidad de mezcla heterogénea de especies y se tiene una disminución en la absorbancia. Sin embargo, la estabilidad de las películas también es menor al incrementar la temperatura de calcinación.

El TiO₂ corrigió este defecto que, además de estabilizar las películas, incrementó las fotocorrientes a pesar de tener un efecto negativo sobre la absorbancia ya que este funcionó como una capa reflectora más que absorbedor de luz. Por ello se cree que existe un límite cercano a las concentraciones usadas de precursor en el que el efecto del TiO₂ en el fotocátodo es perjudicial por impedir el paso de la luz en la región del visible. Mediante las impedancias observamos que el TiO₂ tuvo un efecto positivo en la actividad fotoelectroquímica de la película, mejorándola posiblemente

al aporte de estados energéticos y a la ayuda de la separación de los portadores de carga fotogenerados para evitar su recombinación, ejerciendo una actividad sinérgica con el Cu_xS .

Reducción de CO_2

Con las películas representativas antes mencionadas se realizaron pruebas adicionales de CO_2 . En éstas se realizó una cronoamperometría imponiendo el mismo potencial de -0.25 V y se burbujeó constantemente la disolución de la celda electroquímica, de manera que ésta siempre se mantuvo saturada. En la figura 4.39 se tiene el cronoamperograma con estas películas. Es muy notable que la corriente tiene una gran contribución de corriente faradéica desde los primeros segundos en la oscuridad, ya que no disminuye exponencialmente con el tiempo. La corriente registrada incrementa cuando se comienzan los ciclos de iluminación, alrededor de 250 s , la cual, no muestra indicios de fotocorrosión de la película, es decir, inversión en la corriente durante el periodo en la oscuridad, pero cae rápidamente a corrientes incluso menores que en las pruebas únicamente en agua. Esto podría indicar un envenenamiento en la superficie del material. Vale la pena mencionar que se observaron cambios visibles sobre la superficie ya que esta tenía un tono más oscuro al momento de terminar las pruebas.

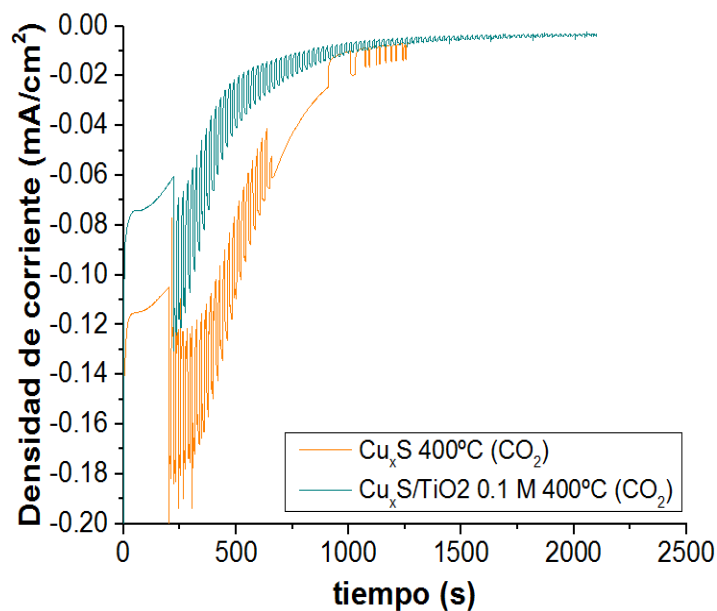


figura 4-38. Cronoamperometría de las películas de Cu_xS por EDP sin modificar, Cu_xS y $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M calcinadas a 400°C con CO_2 a -0.25 V.

Para corroborar la presencia del carbón en la superficie se realizó un FTIR en las películas antes y después de las pruebas de reducción de CO_2 . En la figura 4.40 se encuentran los espectros completos de IR para las películas representativas. Estos se compararon con espectros de materiales similares obtenidos por Manjunath et al. de nanoestructuras de CuS-TiO_2 sobre platino [63]. En el espectro completo se distinguen los picos de mayor intensidad entre estas frecuencias, alrededor de 485 cm^{-1} se esperaría encontrar un pico correspondiente al modo vibracional de stretch de Ti-O en la figura 4.40 c, pero posiblemente esta no se distinga debido a los picos tan anchos y de gran intensidad entre 250 y 1000 cm^{-1} que posiblemente corresponden al FTO. Debido a la presencia de sulfatos que se encontró por XPS (fig. 4.38) se esperaría encontrar un pico a 1110 cm^{-1} puede ser asignado a una vibración de stretch del grupo $-\text{SO}$, pero posiblemente éste no se distinga al igual que la vibración Ti-O antes mencionada por la intensidad de los picos que se encuentran en esa región. Ya que estos impiden la distinción de la región entre 1000 y 4000 cm^{-1} , en la figura 4.41 se presenta una ampliación de estos. En 3435 y 1626 cm^{-1} se encuentran las vibraciones de stretching O-H y H-O-H que se encuentran en todas las muestras. Los picos característicos a $\sim 2929\text{ cm}^{-1}$ y un pico poco intenso $\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ pueden ser designados a las frecuencias de vibración de $-\text{SH}$. Lo más

importante que distingue a los espectros burbujeados con Ar y con CO₂ son los picos alrededor de 1380 cm⁻¹ que únicamente se presentan en los espectros en donde se burbujeó CO₂ y estos incrementan según el tratamiento realizado a cada película. A estas señales se les atribuyen a vibraciones simétricas de la formación de iones carboxilato.

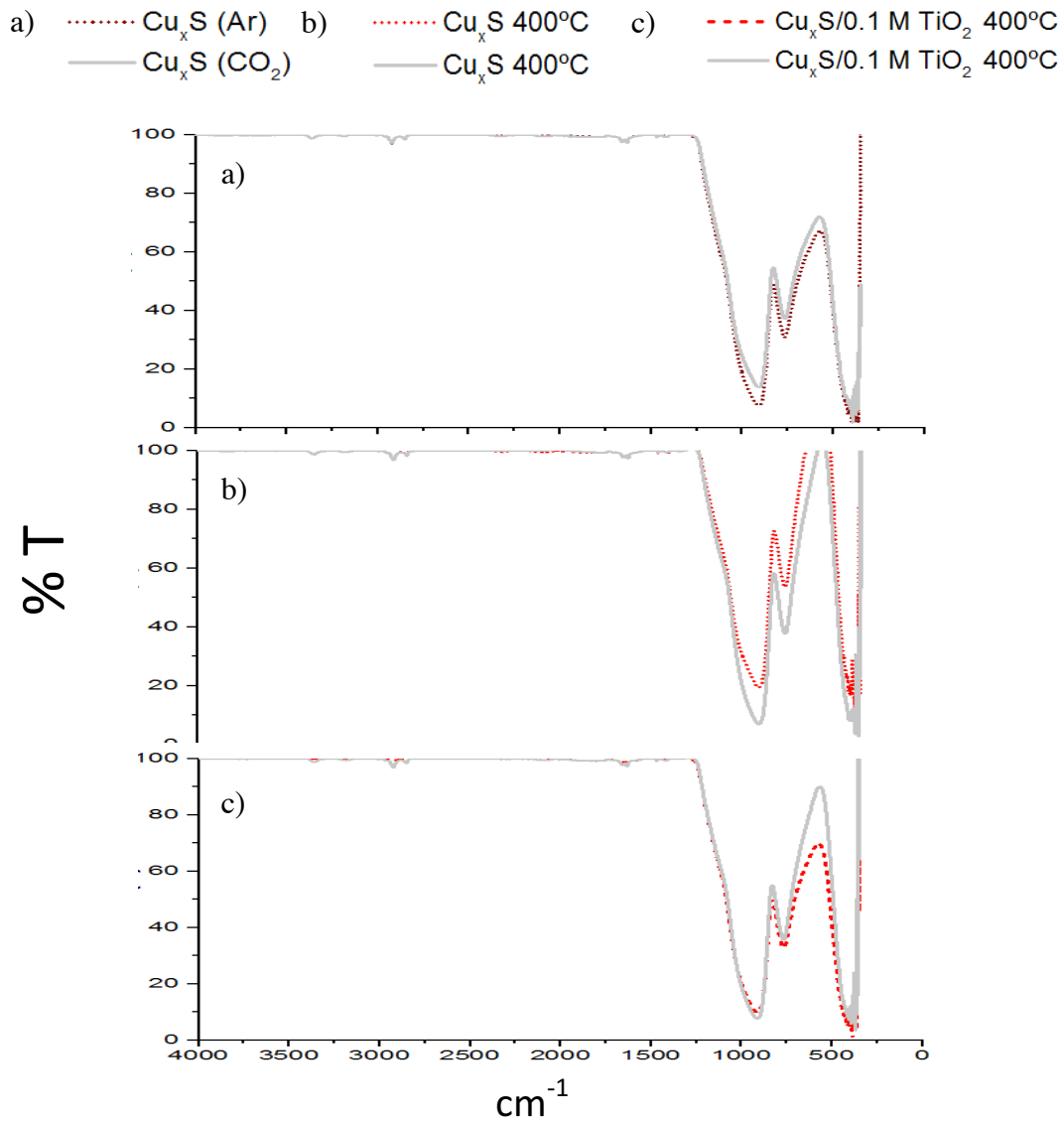


figura 4-39. Espectros de IR de las películas de Cu_xS por EDP sin modificar, Cu_xS y Cu_xS/TiO₂ 0.1 M calcinadas a 400°C después de electrolizar H₂O (línea punteada) y CO₂ (línea continua)

a) Cu_xS (Ar) b) Cu_xS 400°C c) - - - $\text{Cu}_x\text{S}/0.1 \text{ M TiO}_2$ 400°C
 — Cu_xS (CO_2) — Cu_xS 400°C — $\text{Cu}_x\text{S}/0.1 \text{ M TiO}_2$ 400°C

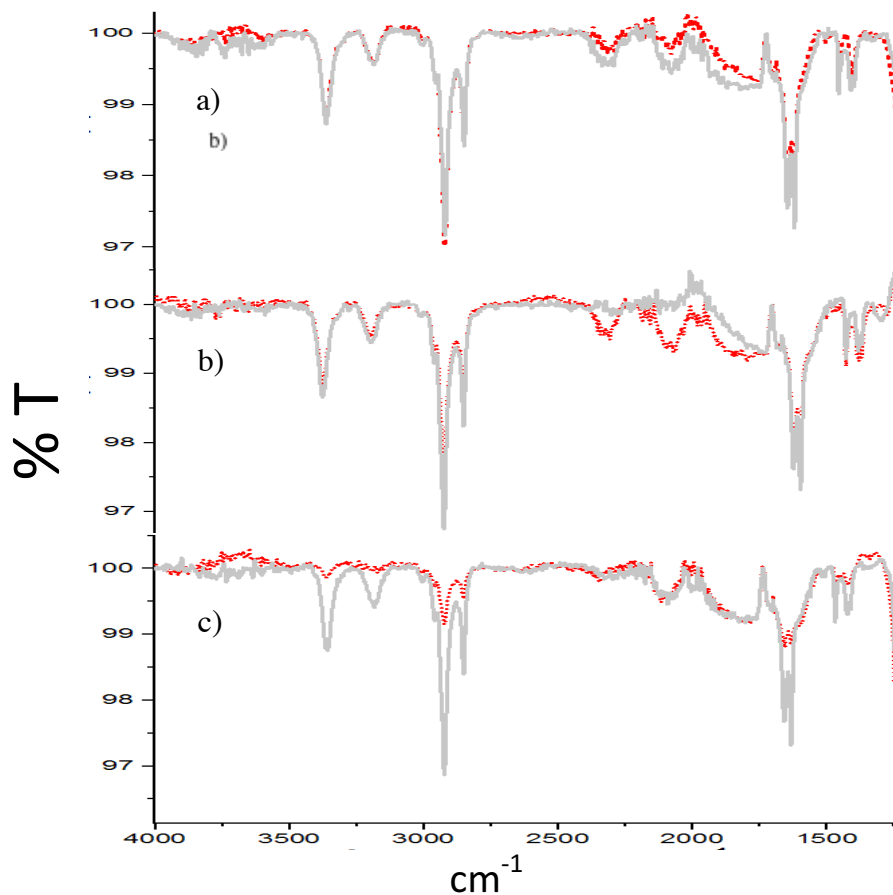


figura 4-40. Ampliación de los espectros de IR de las películas de Cu_xS por EDP sin modificar, Cu_xS y $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ 0.1 M calcinadas a 400°C después de electrolizar H_2O (línea punteada) y CO_2 (línea continua)

Por lo tanto, todo parece indicar que la superficie sí llevó a cabo una reducción aparentemente del CO_2 a algún derivado, pero, como se indicó en el inicio de este trabajo, no es suficiente con que esta reacción ocurra, sino que, además, se requieren materiales que sean capaces de desorber los intermediarios o productos generados. Este no fue el caso nuestro fotocátodo ya que, las especies generadas no difundieron una vez que se redujeron y se quedaron en la superficie, bloqueando la entrada a los sitios catalíticos del fotocátodo, envenenando la superficie y, por lo tanto, disminuyendo la actividad gradualmente.

Capítulo 5

Conclusiones

Estudio de las películas de Cu_xS

- Se encontró la formación Cu_2S y CuS cristalino (Covellite) mediante ambas técnicas probadas (EDC y EDP de cobre) variando únicamente en el tamaño de partícula, lo que impactó en el band gap y notablemente en el desempeño fotoelectroquímico, siendo las películas sintetizadas por EDP las que mostraron mejores resultados.
- Se encontró una dependencia entre el tiempo de electrodeposición y la fotocorriente, pero a tiempos mayores de 180 y 240 s de EDC y EDP, respectivamente, las películas no son estables debido al cambio en la morfología de la superficie, ya que ésta cambia notablemente en la EDC al momento de la sulfuración.
- Se propone un estudio más detallado de las películas por ambas técnicas sobre la relación del espesor de las películas con la cantidad de materia depositada y la fotocorriente, así como un estudio de los potenciales de electrodeposición de cobre en relación a la morfología obtenida.

Estudio de las películas de Cu_xS modificadas

- Se encontró que, bajo las condiciones probadas para la formación de una película de TiO_2 en la superficie de Cu_xS mediante spin-coating, la concentración óptima de precursor de TiO_2 fue de 0.1 M y una temperatura de calcinación de 400°C.

- El depósito TiO_2 mostró una mejora en la fotocorriente a fotones de baja energía (región del visible) y en la estabilidad de los fotocátodos sintetizados por EDP de cobre debido a la estabilidad de este compuesto y su actividad catalítica, además del aporte de estados energéticos, con lo cual se mejoró el transporte de electrones y se disminuyó la recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Adicionalmente, se encontró que el depósito de TiO_2 en la superficie de Cu_xS ayuda a retener especies sulfuradas (menor oxidación del Cu_2S a CuS) dentro de la película que permiten un mayor aprovechamiento del espectro visible para la generación de fotocorriente, según se observó en la caracterización mediante espectroscopía de fotocorrientes.
- Las películas mostraron que reducen CO_2 , pero este desactiva la superficie después de unos segundos de experimentación ya que los productos generados no difunden hacia la disolución, formando especies C-O sobre la superficie del material que bloquean la superficie catalítica y causan una drástica disminución de la fotocorriente registrada.
- Se propone un estudio únicamente con óxidos de cobre mediante EDP pulsada bajo las condiciones de operación usadas para comparar su influencia en las fotocorrientes ya que se obtuvo una mezcla de estos en la calcinación de las películas, además de un estudio detallado por impedancia para tener más información sobre las propiedades electroquímicas de la interfaz $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$. Una alternativa a esto es realizar la calcinación de los materiales bajo atmósferas controladas para evitar la oxidación del Cu_xS , y así ver únicamente el efecto de la formación de una película cristalina de TiO_2 sobre el desempeño fotoelectroquímico de este material. Además, se cree que un recubrimiento más uniforme mediante otras técnicas de deposición de TiO_2 sobre los fotocátodos pudiera mejorar el desempeño.
- Con la finalidad de evitar la pasivación del fotocátodo en presencia de CO_2 , se propone el uso de un catalizador adsorbido sobre la superficie de TiO_2 para que de esta manera selectiva y catalítica la reacción de reducción de CO_2 hacia productos de valor agregado.

Bibliografia

- [1] V. Smil, *General Energetics: Energy in the Biosphere and Civilization*, New York: John Wiley, 1991, p. 240.
- [2] International Energy Agency, «Key CO Emissions Trends: Excerpt from CO2 emissions from fuel combustion,» 2016.
- [3] J. H. Montoya, «Materials for solar fuels and chemicals,» *NATURE MATERIALS*, vol. 16, pp. 70-81, 2017.
- [4] M. Page, «Copper sulfide as a light absorber in wet-chemical synthesized extremely thin absorber (ETA) solar cells» *Energy Environ Sci*, vol. 2, pp. 220-223, 2008.
- [5] P. Roy, «Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications,» *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 7801-7815, 2015.
- [6] G. Heidari, «Application of CuSeZnS PN junction for photoelectrochemical water splitting» *Int J Hydrogen Energy*, 2017.
- [7] W. Fu, «Facile polyol synthesis of CuS nanocrystals with a hierarchical nanoplate structure and their application for electrocatalysis and photocatalysis,» *RSC Adv*, vol. 6, pp. 80361-80367, 2016.
- [8] A. Fujishima, «Electrochemical Photolysis of water at Semiconductor Electrode,» *Nature*, vol. 238, p. 38, 1972.
- [9] K. Hashimoto, «TiO2 photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects,» *JSAP International*, vol. 44, n° 12, pp. 8269-8285, 2005.
- [10] Y. Xu, «Photoelectrocatalytic reduction of CO2 to methanol over the multi-functionalized TiO2 photocathodes,» *Appl Catal B*, vol. 205, pp. 254-261, 2017.
- [11] K. Lee, «Cu⁺-incorporated TiO2 overlayer on Cu2O nanowire photocathodes for enhanced photoelectrochemical conversion of CO2 to methanol,» *J ENERGY CHEM*, vol. 27, pp. 264-270, 2018.
- [12] C. Lin, «Effect of Fe doping on TiO2 films prepared by spin coating,» *Ceramics International* vol. 38, pp. 3943-3946, 2012.
- [13] E. Szaniawska, «Enhanced photoelectrochemical CO2-reduction system based on mixed Cu2O – nonstoichiometric TiO2 photocathode,» *Catal Today*, 2017.
- [14] G. Zeng, «CO2 Reduction to Methanol on TiO2-Passivated GaP Photocatalysts,» *ACS Catal.*, vol. 4, pp. 3512-3516, 2014.
- [15] S. Pang, «Research on the Effect of Different Sizes of ZnO Nanorods on the Efficiency of TiO2-Based Dye-Sensitized Solar Cells,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 18417-18422, 2007.
- [16] S. Khanchandani, «Comparative Study of TiO2/CuS Core/Shell and composite Nanostructures for Efficient Visible Light Photocatalysis,» *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 4, pp. 1487-1499, 2016.

- [17] V. H. V. Quy, «Enhanced electrocatalytic activity of electrodeposited F-doped SnO₂/Cu₂S electrodes for quantum dot-sensitized solar cells,» *J. Power Sources*, vol. 316, pp. 53-59, 2016.
- [18] Y.-Q. Zhang, «Preparation by Solvothermal Synthesis, Growth Mechanism, and Photocatalytic Performance of CuS Nanopowders,» *ChemPubSoc Europe*, pp. 2368-2375, 2014.
- [19] Y. Zhao, «Plasmonic Cu_{2-x}S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides,» *ACS*, vol. 131, n° 12, p. 4253–4261, 2009.
- [20] Y. Zhao, «Development of plasmonic semiconductor nanomaterials with copper chalcogenides for a future with sustainable energy materials,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 5564-5576, 2012.
- [21] J. M. Luther, «Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots,» *Nat Mater*, vol. 10, pp. 361-366, 2011.
- [22] Z. Cheng, «A facile solution chemical route to self-assembly of CuS ball-flowers and their application as an efficient photocatalyst,» *CrystEngComm*, vol. 12, pp. 144-149, 2010.
- [23] H.-H. Li, «Flexible paper electrodes constructed from Zn₂GeO₄ nanofibers anchored with amorphous carbon for advanced lithium ion batteries,» *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 2055-2059, 2016.
- [24] V. H. V. Quy, «Enhanced electrocatalytic activity of electrodeposited F-doped SnO₂/Cu₂S electrodes for quantum dot-sensitized solar,» *J Power Sources*, vol. 316, pp. 53-59, 2016.
- [25] P. Kar, «Anodic Cu₂S and CuS nanorod and nanowall arrays: preparation, properties and application in CO₂ photoreduction,» *Nanoscale*, vol. 6, pp. 14305-14318, 2014.
- [26] W. Fu, «Facile polyol synthesis of CuS nanocrystals with a hierarchical nanoplate structure and their application for electrocatalysis and photocatalysis,» *RSC*, vol. 6, pp. 80361-80367, 2016.
- [27] K. Meng, «Efficient CdS quantum dot sensitized solar cells made using novel Cu₂S counter electrode,» *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 218-233, 2014.
- [28] X. Song, «Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CuS Nanoplate Films on Conductive Substrates as Efficient Counter Electrodes for Liquid-Junction Quantum Dot-Sensitized Solar Cells,» *J Electrochem Soc*, vol. 164, n° 4, pp. H215-H224, 2017.
- [29] S. Xie, «Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures,» *RSC*, vol. 52, n° 35, pp. 35-59, 2016.
- [30] T. K. Townsend, «Improved niobate nanoscroll photocatalysts for partial water splitting,» *Springer*, vol. 4, n° 2, pp. 185-190, 2011.
- [31] W. Bi, «Insight into Electrocatalysts as Co-catalysts in Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution,» *ACS Catal.*, vol. 6, p. 4253–4257, 2016.
- [32] P. Gellings, *The CRC handbook of solid state electrochemistry*, CRC Press, 1997, p. 79.
- [33] J. Qiao, «A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels,» *RSC*, vol. 43, n° 631, pp. 631-675, 2014.

- [34] W. Li, «Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Small Organic Molecule Fuels on Metal Catalysts,» *ACS Symposium Series*, 2010, p. 66.
- [35] S. Aoi, «Selective CO Production in Photoelectrochemical Reduction of CO₂ with a Cobalt Chlorin Complex Adsorbed on Multiwalled Carbon Nanotubes in Water,» *ACS Energy Lett*, vol. 2, p. 532–536, 2017.
- [36] M. Wang, «Unprecedented Activity of Bifunctional Electrocatalyst for High Power Density Aqueous Zinc–Air Batteries,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*.
- [37] M. Bonomo, «Nanostructured p-Type Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry of Their Reduction Processes,» *Energies* 2016, 9, 373, vol. 9, n° 373, 2016.
- [38] K. P. Kuhl, «New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces,» *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 7050-7059, 2012.
- [39] A. J. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 13th ed ed., Vols. %1 de %2Vol. 6-2, McGraw-Hill: New York, 1985, pp. 9-4–9-107.
- [40] E. S. Domalski, «Selected Values of Heats of combustion and heats of formation of organic compounds containing the elements C,H, N, O, O and S,» *J. Phys. Chem* , vol. 1, n° 2, 1972.
- [41] Y. Hori, «Electrochemical CO₂ Reduction on Metal Electrodes,» de *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, ELSEVIER, 1993, p. 91.
- [42] A. Naitoh, «Electrochemical reduction of carbon dioxide in methanol at low temperature,» *Electrochimica Acta*, vol. 38, n° 15, pp. 2177-2179, 1993.
- [43] J.-M. Saveant, «Mechanism and kinetic characteristics of the electrochemical reduction of carbon dioxide in media of low proton availability,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, n° 103, pp. 5021-5023.
- [44] A. Gennaro, «Mechanism of the electrochemical reduction of carbon dioxide at inert electrodes in media of low proton availability,» *J. Chem. Soc.*, vol. 92, n° 20, pp. 3963-3968, 1996.
- [45] J. Pacansky, «SCF ab-initio ground state energy surfaces for CO₂ and CO₂⁻,» *J. Chem. Phys*, vol. 62, n° 7, pp. 2740-2744, 1975.
- [46] J. Chen, «Insoluble metal hexacyanoferrates as supercapacitor electrodes,» *Electrochem commun*, vol. 10, pp. 1851-1855, 2008.
- [47] D. A. Skoog, Principles of Instrumental Analysis, vol. 6, Thomson, 2007, p. 632.
- [48] K. Rajeshwar, «Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry,» *Encyclopedia of Electrochemistry*, p. 7, 2007.
- [49] A. J. Bard, ELECTROCHEMICAL METHODS, 2nd ed., John Wiley & Sons, In, 2001, p. 755.
- [50] R. Beranek, «(Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO₂-Based Nanomaterials,» *Adv. Phys. Chem.*, vol. 2011.
- [51] T. Siu, «Kinetics of Reaction of Sulfide with Thiosulfate in Aqueous Solution,» *Ind. Eng. Chem. Res*, vol. 38, pp. 1306-1309, 1999.
- [52] R. Cordova, «Electrosynthesis and Electrochemical Characterization of a Thin Phase of CuxS (x 2) on ITO Electrode,» *Langmuir*, vol. 18, pp. 8647-8654, 2002.

- [53] Naoto TAKENO, «Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan Open File Report No.419,» 2005.
- [54] S. Giménez, Photoelectrochemical Solar Fuel Production From Basic Principles to Advanced Devices, Springer, 2016.
- [55] R. Lopez, «Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study,» *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 61, pp. 1-7, 2012.
- [56] X. Song, «Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CuS Nanoplate Films on Conductive Substrates as Efficient Counter Electrodes for Liquid-Junction Quantum Dot-Sensitized Solar Cells,» *J Electrochem Soc*, vol. 164, n° 4, pp. H215-H224, 2017.
- [57] F. Zhuge, «Synthesis of stable amorphous Cu₂S thin film by successive ion layer adsorption and reaction method,» *Mater. Lett.*, vol. 63, pp. 652-654, 2009.
- [58] A. Ghahremaninezhad, «Electrodeposition and growth mechanism of copper sulfide nanowires,» *J. Phys. Chem.*, vol. 115, pp. 9320-9334, 2011.
- [59] M. Le, «Electrochemical Reduction of CO₂ to CH₃OH at Copper Oxide Surfaces,» *J Electrochem Soc*, vol. 158, n° 5, pp. E45-E49, 2011.
- [60] N. Mathews, «TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties,» *Solar Energy*, vol. 83, p. 1499–1508, 2009.
- [61] S.-Y. Lee, «Enhanced Electrocatalytic Activity of the Annealed Cu₂-xS Counter Electrode for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells,» *J Electrochem Soc*, vol. 160, n° 11, pp. H847-H851, 2013.
- [62] X. Yang, «Photoelectrochemical CO₂ Reduction to Acetate on Iron–Copper Oxide Catalysts,» *ACS Catal.*, vol. 7, p. 177–180, 2017.
- [63] K. Manjunath, «Superior activity of the CuS–TiO₂/Pt hybrid nanostructure towards visible light induced hydrogen production,» *New J. Chem*, vol. 40, pp. 10172-10180, 2016.
- [64] A. Naitoh, «Electrochemical reduction of carbon dioxide on methanol at low temperature,» *Electrochimica Acta*, vol. 38, n° 15, pp. 2177-2179, 1993.

